Spektrochemische Untersuchungen an Verbindungen des Schwefels, des Phosphors und des Stickstoffs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Rudolf Spitaler

Marburg
Buchdruckerei Bauer
1926

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 2. November 1925.

Referent: Professor Dr. *W. Strecker.*

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556025_0027

Theoretischer Teil.

Die Bestimmung der molekularen Refraktion und Dispersion gestattet in der organischen Chemie in weitgehendem Maße die Bestätigung vermuteter Konstitutionen sowie die Auseinanderhaltung von Isomeren, wie unter anderen vor Allem aus den ausgedehnten Arbeiten von *Brühl* und von *v. Auwers* hervorgeht. Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie haben *Brühl, Nasini, Kanonnikoff, Ketteler, Bleekrode, Michaelis, Price* und *Twiss, Delepine* und andere Versuche in dieser Richtung unternommen, die aber in keinem Falle zu mehr, als zu Vermutungen und Wahrscheinlichkeiten geführt haben. In planmäßigem Vorgehen die Konstitution einer anorganischen Verbindung auf refraktometrischem Wege zu beweisen, ist anscheinend noch nicht gelungen.

Wenn man die dahinzielenden Arbeiten kritisch betrachtet, um die Gründe dieses Mangels zu erfahren, so kann man sich der Auffassung nicht verschließen, daß seit den Arbeiten *Brühls* allen diesen Untersuchungen eine systematische, konsequent aufbauende Arbeitsweise nicht zu Grunde gelegen hat. Man hat Verbindungen der verschiedensten, selbst komplizierter Radikale mit verzweigter Kohlenstoffkette mit einander verglichen, hat fremde Werte, deren Sicherheit nicht feststand, ohne Bedenken mit in Betracht gezogen und hat endlich geglaubt, Kenntnisse, die an organischen Objekten gewonnen waren, auf anorganische Verbindungen übertragen zu können. Vor Allem aber muß festgestellt werden, daß ein Grundstock einwandfreier Werte, wie er, von *Brühl* begründet und durch viele spätere Arbeiten vermehrt, auf dem Gebiete der organischen Chemie besteht, im Bereiche der anorganischen Chemie nicht vorhanden ist. Dieser Mangel hat zur Folge, daß man in vielen

Fällen in der Literatur zuverlässige Grundlagen für die spektrochemische Untersuchung anorganischer Verbindungen nicht finden kann.

Die refraktometrische Untersuchung anorganischer Verbindungen stößt auf vielerlei Schwierigkeiten. Kompliziertere Komplexsalze kommen vorläufig gar nicht in Frage; aber auch die einfacheren Säuren und Salze sind fast ausschließlich nur in Lösung einer optischen Untersuchung zugänglich, wodurch, wie *Gladstone, Le Blanc, Heydweiller, Brühl, Kanonnikoff* und andere gezeigt haben, eine gewisse Unsicherheit in die gewonnenen Zahlen hineingetragen wird, die zumindest so lange die Ableitung von Gesetzmäßigkeiten beeinträchtigen muß, als es sich um die Erlangung grundlegender Erkenntnisse handelt. Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man die fraglichen anorganischen Reste an organische Radikale binden kann, deren optische Konstanten genau bekannt sind. Hierher gehören vor Allem die Ester anorganischer Säuren und diesen ähnliche Verbindungen. Doch bleibt auch dann vorläufig noch die Frage offen, ob sich die Ermittlung der Konstitution anorganischer Verbindungen auf optischem Wege überhaupt in exakter Weise durchführen läßt, nachdem bis jetzt, von Vermutungen und Wahrscheinlichkeiten abgesehen, ein solcher Fall noch nicht vorzuliegen scheint.

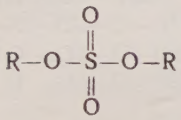
Die Durchsicht der in der Literatur gesammelten Arbeiten auf diesem Gebiete brachte zwar die Erkenntnis der zu erwartenden Schwierigkeiten, ließ aber auch vermuten, daß einem passend gewählten Untersuchungsgang wahrscheinlich Erfolg beschieden sein werde, besonders dann, wenn man alle nötigen Werte in verläßlicher Weise neu bestimmte und nur reine und analog anfgebaute Verbindungen untersuchte, so daß die Fehlerquellen, die bisher störend gewirkt haben könnten, ausgeschaltet werden.

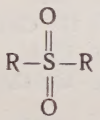
So ergab sich zunächst die Aufgabe, eine lückenlose Reihe von Verbindungen aufzubauen, die an einem sich schrittweise ändernden anorganischen Rest stets das selbe organische Radikal gebunden enthalten sollten. Zudem

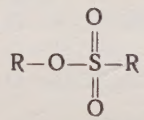
sollten diese Verbindungen in reinem Zustande, also unter Vermeidung von Lösungen, einer refraktometrischen Untersuchung zugänglich sein.

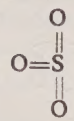
Als geeignet erschien eine Reihe von Schwefelverbindungen, die gestatten sollte, die Konstitution der Sulfate, Sulfone, des Schwefeltrioxydes und der Derivate der asymmetrischen schwefligen Säure, vielleicht auch der freien Säuren selbst zu ergründen.

Den alten Formeln für diese Verbindungen des sechswertigen Schwefels

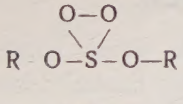

Sulfate

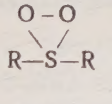

Sulfone

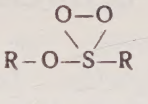

asymmetrische Sulfite

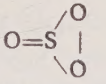

Schwefeltrioxyd

wurden bekanntlich von *Raschig*[1] die Formeln mit vierwertigem Schwefel gegenübergestellt,


Sulfate


Sulfone


asymmetrische Sulfite


Schwefeltrioxyd

deren Möglichkeit nicht ernstlich bestritten worden ist, ohne daß sie jedoch einwandfrei bewiesen sind. Denn während die Annahme sechswertigen Schwefels dadurch gerechtfertigt erscheint, daß das Schwefelatom im Hexafluorid zweifellos sechswertig ist, so spricht andererseits für die Formeln mit vierwertigem Schwefel die Tatsache, daß bei der Kalischmelze der Sulfosäuren und der Sulfinsäuren stets Sulfit entsteht; ferner auch die Eigenschaft der Sulfone, nicht reduzierbar zu sein.

Für die optische Untersuchung kamen die Sulfide, Sulfoxyde und Sulfone, die symmetrischen und asymmetrischen Sulfite, sowie die Sulfate in Betracht. Um absolute Klarheit zu gewinnen über die Genauigkeit der ermittelten Zahlen,

1) F. Raschig, „Schwefel- und Stickstoff-Studien", Leipzig 1924.

wurden diese Verbindungen je in drei Homologen untersucht, nämlich in der Methyl-, der Äthyl- und der normal-Propylreihe.

Diese Verbindungen werden, wenn die Frage nach der Bindung in der SO_2—Gruppe noch offen bleibt, durch folgende Formeln wiedergegeben:

Methylreihe:	Äthylreihe:	n-Propylreihe:
CH_3-S-CH_3	$C_2H_5-S-C_2H_5$	$C_3H_7-S-C_3H_7$
$CH_3-SO-CH_3$	$C_2H_5-SO-C_2H_5$	$C_3H_7-SO-C_3H_7$
$CH_3-SO_2-CH_3$	$C_2H_5-SO_2-C_2H_5$	$C_3H_7-SO_2-C_3H_7$
$CH_3-O-SO-O-CH_3$	$C_2H_5-O-SO-O-C_2H_5$	$C_3H_7-O-SO-O-C_3H_7$
$CH_3-O-SO_2-CH_3$	$C_2H_5-O-SO_2-C_2H_5$	$C_3H_7-O-SO_2-C_3H_7$
$CH_3-O-SO_2-O-CH_3$	$C_2H_5-O-SO_2-O-C_2H_5$	$C_3H_7-O-SO_2\ O-C_3H_7$

I. Schwefelverbindungen.

Die Darstellung der Präparate machte keine sonderlichen Schwierigkeiten. Da aus Gründen der Einheitlichkeit alle drei Homologen stets nach der gleichen Methode bereitet wurden, so kam man beim n-Propylsulfit, beim n-Propylsulfon und beim asymmetrischen Methylsulfit zu neuen Darstellungsweisen. Das asymmetrische n-Propylsulfit war noch unbekannt. Beträchtliche Schwierigkeiten zeigten sich jedoch bei der Reinigung der Sulfoxyde, sowie der symmetrischen und asymmetrischen Sulfite; hier war besonders sorgfältiges und umständliches Arbeiten nötig, um die Präparate auf den Grad der Reinheit zu bringen, der zur Erzielung konstanter optischer Werte erforderlich ist.

In der Tabelle auf folgender Seite sind die Werte für die molekulare Refraktion und Dispersion der sechs schwefelhaltigen Atomgruppen zusammengestellt, wie sie erhalten wurden, wenn man von den gefundenen Zahlen die Werte für die Alkylgruppen abzog. Die drei wagrechten Reihen jeder Gruppe beziehen sich auf die drei Homologen.

Molekulare Refraktion und Dispersion.

Gruppe	Verbdg.	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
—S—	Methyl	7.703	7.766	7.911	8.054	0.208	0.351
	Äthyl	7.734	7.804	7.959	8.112	0.225	0.378
	Propyl	7.746	7.815	7.972	8.126	0.226	0.380
	Mittel	7.728	7.795	7.947	8.097	0.219	0.369
—SO—	Methyl	8.530	8.590	8.727	8.869	0.197	0.339
	Äthyl	8.512	8.570	8.715	8.852	0.203	0.340
	Propyl	8.543	8.610	7.765	8.885	0.222	0.342
	Mittel	8.528	8.590	8.736	8.869	0.208	0.341
$-SO_2-$	Methyl	8.505	8.537	8.606	8.677	0.101	0.172
	Äthyl	8.562	8.594	6.667	8.733	0.105	0.171
	Propyl	8.677	8.699	8.779	8.849	0.102	0.172
	Mittel	8.581	8.610	8.684	8.753	0.103	0.172
$-O-SO_2-$	Methyl	9.726	9.756	9.824	9.895	0.098	0.169
	Äthyl	9.763	9.789	9.877	9.966	0.114	0.203
	Propyl	9.845	9.885	9.961	10.042	0.116	0.197
	Mittel	9.778	9.810	9.887	9.968	0.109	0.190
—O—SO—O—	Methyl	10.935	10.986	11.111	11.227	0.176	0.292
	Äthyl	11.115	11.170	11.292	11.413	0.177	0.298
	Propyl	11.180	11.231	11.362	11.486	0.182	0.306
	Mittel	11.077	11.129	11.255	11.375	0.178	0.298
$-O-SO_2-O-$	Methyl	10.887	10.915	10.979	11.047	0.092	0.160
	Äthyl	11.124	11.160	11.226	11.304	0.102	0.180
	Propyl	11.186	11.221	11.286	11.380	0.100	0.194
	Mittel	11.066	11.099	11.164	11.244	0.098	0.178

Bei Betrachtung dieser Tabelle fällt vor Allem eine merkliche Exaltation auf, die wohl die Refraktion, nicht aber die Dispersion zeigt, wenn man die Werte aus je drei Homologen mit einander vergleicht. Diese Exaltation steigt offenbar mit wachsendem Sauerstoffgehalt, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Exaltationen.

Atomgruppe	$E\,M_{He}$	$E\,(M_\beta - M_\alpha)$
	ber. aus der Propyl-minus der Methylverb.	
$-S-$	0.049	0.018
$-SO-$	0.020	0.025
$-SO_2-$	0.162	0.001
$-O-SO_2-$	0.129	0.018
$-O-SO-O-$	0.245	0.006
$-O-SO_2-O-$	0.306	0.008

Die Exaltationen der Dispersion liegen innerhalb der Fehlergrenze. Bei der Refraktion zeigt sich jedoch ihr Auftreten besonders deutlich beim Übergang vom Sulfoxyd $\overset{-}{-}S{=}O$ zum Sulfon $\overset{-}{-}S\begin{smallmatrix}=O\\=O\end{smallmatrix}$ und vom asymmetrischen Sulfit $\begin{smallmatrix}-O-\\-\end{smallmatrix}S\begin{smallmatrix}=O\\=O\end{smallmatrix}$ zum symmetrischen Sulfit $\begin{smallmatrix}-O-\\-O-\end{smallmatrix}S-O$, sowie von diesem zum Sulfat $\begin{smallmatrix}-O-\\-O-\end{smallmatrix}S\begin{smallmatrix}=O\\=O\end{smallmatrix}$. Im Anfang wurden diese Differenzen auf Ungenauigkeiten in den Bestimmungen zurückgeführt, doch blieben sie auch bei wiederholten Messungen unverändert bestehen, sodaß in ihnen eine Gesetzmäßigkeit erblickt werden mußte. Analogien hierfür finden sich zahlreich bei der Durchsicht der in der Literatur gesammelten Zahlen; aus den von *Delepine*[1] bestimmten Werten wurde folgende Exaltationen berechnet:

Exaltationen.

Verbindung	M_D für S_X	$E\,M_D$
$S:C\,(SCH_3)_2$	27.69	−0.01
$S:C\,(SC_2H_5)_2$	27.68	
$(C_4H_9)_i\,.\,SH$	7.68	−0.01
$(C_5H_{11})_i\,.\,SH$	7.67	
$CO\,(SCH_3)_2$	16.64	0.40
$CO\,(SC_2H_5)_2$	17.04	
$S:C\,(OCH_3)_2$	9.19	0.16
$S:C\,(OC_2H_5)_2$	9.35	

1) Ann. Ch. Phys. VIII (1912), Band 25, 552.

Verbindung	M_D für S_X	E M_D
$CH_3 . S . CS . OCH_3$	18.33	0.11
$CH_3 . S . CS . OC_2H_5$	18.44	
$CH_3 . S . CS . OCH_3$	18.33	0.08
$C_2H_5 . S . CS . OCH_3$	18.41	
$CH_3 . S . CS . OCH_3$	18.33	0.24
$C_2H_5 . S . CS . OC_2H_5$	18.57	
$CO\ (SCH_3)\ (OCH_3)$	7.90	0.30
$CO\ (SC_2H_5)\ (OC_2H_5)$	8.20	
$C_2H_5 . O . CS . S . CS . O . C_2H_5$	39.11	0.21
$C_3H_7 . O . CS . S . CS . O . C_3H_7$	39.32	

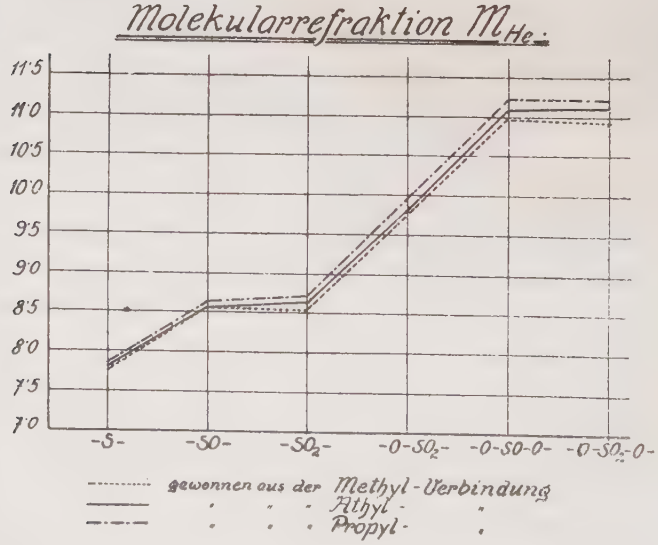
Man sieht also, daß größere Unterschiede in der Molekularrefraktion zwischen Verbindungen, die homologen Reihen angehören, dann auftreten, wenn sie Sauerstoff enthalten, während die Unterschiede zwischen sauerstoff-freien Verbindungen kaum merklich sind.

Zur Erklärung für diese Erscheinung können vielleicht die Beobachtungen herangezogen werden, die *Rubens* und *Vorländer* zur Annahme gerichteter Sauerstoffvalenzen im Wassermolekül führten; für dieses wird eine Formel angenommen, in der die Atome der Molekel nicht auf einer geraden Linie liegen, sondern vielmehr das Sauerstoffatom im Scheitel eines Winkels stehen soll. Man kann sich dann vorstellen, daß mit wachsender Anzahl von Sauerstoffatomen bei Zunahme der Molekulargröße des übrigen Restes durch Streckung der Sauerstoffvalenzen Spannungen entstehen, welche die geringe, beobachtete Exaltation bewirken. Diese Annahme wird noch gestützt durch die Tatsache, daß die höheren Homologen weniger beständig sind, als die niederen, sobald der Sauerstoffgehalt zunimmt.

Diese Beobachtung zeigt auch, daß optische Daten nicht direkt mit einander verglichen werden können, wenn sie an sauerstoffhaltigen Verbindungen gewonnen worden sind, die verschiedenen homologen Reihen angehören.

Bei der optischen Untersuchung der oben zusammengestellten schwefelhaltigen Verbindungen in den drei homo-

logen Reihen erwartete man zunächst, daß bei der Überführung der Sulfide in die Sulfoxyde der Zugang von einem Sauerstoffatom in dem optischen Verhalten durch Erhöhung der Molekularrefraktion um einen bestimmten Betrag zum Ausdruck kommen werde, daß das Sulfon sich in seinen Daten von dem Sulfoxyd um den gleichen Betrag unterscheiden werde und daß auch zwischen dem neutralen Ester der schwefligen Säure und dem Ester der Schwefelsäure sich die gleiche Differenz wiederfinden werde. Überraschenderweise traf diese Vermutung nur für den Übergang vom Sulfid zum Sulfoxyd zu, sonst aber ergab sich, daß der Zutritt des zweiten Sauerstoffatoms unter Bildung der Atomgruppe SO_2 insofern keine Änderung in dem optischen Verhalten ausübte, als die Molekularrefraktion ungeändert blieb. Besonders leicht läßt sich dies verfolgen, wenn man die Daten der Tabelle auf Seite 9 graphisch darstellt; in folgendem Schema ist dies für die gelbe Heliumlinie geschehen:



Die Kurve steigt also vom Sulfid $-S-$ zum Sulfoxyd $\overset{-}{-}S{=}O$ an, verläuft dann bis zum Sulfon $\overset{-}{-}O\overset{=O}{=O}$ horizontal, steigt hierauf wiederum zum asymmetrischen Sulfit $\overset{-O-}{-}S\overset{=O}{=O}$ an und erreicht beim symmetrischen Sulfit $\overset{-O-}{-O-}S{=}O$ ihr Maximum, worauf sie wieder bis zum Sulfat $\overset{-O-}{-O-}S\overset{=O}{=O}$ horizontal verläuft. Da die Molekularrefraktion eine additive Größe ist, enspricht das Ansteigen der Kurve vom Sulfid $-S-$ zum Sulfoxyd $\overset{-}{-}S{=}O$ dem Zuwachs eines doppelt gebundenen Sauerstoffatoms $=O$; ebenso bedingt die Vermehrung um ein Estersauerstoffatom $-O-$ das Ansteigen der Kurve vom Sulfon $\overset{-}{-}S\overset{=O}{=O}$ zum asymmetrischen Schwefligsäureester $\overset{-O-}{-}S\overset{=O}{=O}$. Dann aber muß aus der überraschenden Tatsache, daß die Kurve einerseits zwischen Sulfoxyd $\overset{-}{-}S{=}O$ und Sulfon $\overset{-}{-}S\overset{=O}{=O}$, andererseits zwischen symmetrischem Schwefligsäureester $\overset{-O-}{-O-}S{=}O$ und Sulfat $\overset{-O-}{-O-}S\overset{=O}{=O}$ horizontal verläuft, gefolgert werden, daß sich die beiden Atomgruppen $S{=}O$ und $S\overset{=O}{=O}$ optisch nicht voneinander unterscheiden. Der Zuwachs des zweiten doppelt gebundenen Sauerstoffatoms $=O$ bewirkt also gar keine Erhöhung der Molukularrefraktion, während, wie bereits gesagt wurde, beim Übergang vom Sulfoxyd $\overset{-}{-}S{=}O$ zum Sulfon $\overset{-}{-}S\overset{=O}{=O}$ die gleiche Erhöhung zu erwarten wäre, wie sie sich beim Übergang vom Sulfid $-S-$ zum Sulfoxyd $\overset{-}{-}S{=}O$ gezeigt hatte; denn in beiden Fällen tritt jedesmal ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom $=O$ hinzu.

Sucht man aber dieses Ausbleiben des optischen Zuwachses für die Molekularrefraktion durch Annahme einer ringförmigen Anordnung der Sauerstoffatome und des

Schwefelatoms zu erklären, indem man, wie es von *Raschig*[1] vorgeschlagen wurde, den Konstitutionsformeln der Sulfone, Sulfate und asymmetrischen Sulfite das Formelbild der SO_2-Gruppe in der Form zu Grunde legt, so kommt man ebenfalls nicht zu einer befriedigenden Erklärung. Zwar würde in diesen Formeln die Zahl der Bindungen, die von dem Schwefelatom ausgehen, nicht vermehrt werden, wohl aber erhöht sich unter Ringschluß die Anzahl der Sauerstoffatome, die an ihm haften, und es ist nicht wahrscheinlich, daß diese Änderung in der Zusammensetzung des Moleküls ohne Einfluß anf seine Refraktion bleiben sollte. Die zahlreichen spektrochemischen Untersuchungen an Verbindungen, in deren Molekül ein Dreiring aus Kohlenstoffatomen angenommen werden muß, zeigten nämlich, daß sich derartige Dreiringe durch das Auftreten merklicher Exaltationen zu erkennen geben. Dagegen verhalten sich Dreiringe aus zwei Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom, oder aus zwei Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom optisch normal, wie *Brühl*[2] und *v. Auwers*[3] beim Epichlorhydrin, *Perkin*[4] und *v. Auwers*[5] beim Äthylenoxyd und *Marckwald* und *Frobenius*[5] beim Äthylenimin nachgewiesen haben. Der Vollständigkeit halber muß noch erwähnt werden, daß *v. Auwers*[6] bei der Untersuchung des 3—[β-Methoxy]— und des 3 - [β-Äthoxy] — 1,2— Diphenyl-hydrazo-methylens geringere Exaltationen fand, als sie die im Molekül verteilten Doppelbindungen erwarten ließen; doch ist nicht erwiesen, ob diese Verringerung der Exaltation einem optisch anormalen Verhalten des Dreiringes aus zwei Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom zuzuschreiben ist. Ganz im Gegensatz zu diesen Tatsachen zeigen die Sulfone, die asymmetrischen Sulfite und die Sulfate die kleinsten Werte der Molekulardispersion, und auch die

1) l. c.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 660 ff. (1891).
3) A. 415, 100 (1918).
4) J. chem. soc. 63, 489 (1893).
5) B. 34, 3546, 3552 (1901).
6) A. 437, 66 ff. (1924).

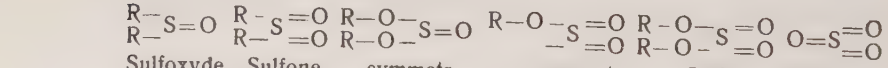
Zahlen für die Molekularrefraktion lassen die Annahme des Auftretens einer starken Depression zu, welche das Inkrement für das zweite Sauerstoffatom jedoch verschlingt.

Auch der Umstand, daß die Kurve zwischen dem asymmetrischen Sulfit $-O-S\overset{=O}{=O}$ und dem symmetrischen Sulfit $\overset{-O-}{-O-}=O$ beträchtlich ansteigt, nämlich um so viel, als dem Zuwachs eines Estersauerstoffatoms —O – entspricht, erscheint bei oberflächlicherBetrachtung unbegründet,da die beiden Atomgruppen $-O-S\overset{=O}{=O}$ und $\overset{-O-}{-O-}S=O$ die gleiche Anzahl Atome enthalten. Wenn man aber bedenkt, daß sich die beiden Atomgruppen $S=O$ und $S\overset{=O}{=O}$ als optisch gleichwertig erwiesen haben, dann erkennt man, daß das symmetrische Sulfit $\overset{-O-}{-O-}S=O$ sich von dem asymmetrischen Sulfit $-O-S\overset{=O}{=O}$ um den optischen Effekt unterscheiden muß, der den Inkrementen des zweiten Estersauerstoffatoms —O— entspricht, das mit einfacher Bindung am Schwefel haftet.

Zur Erklärung der optischen Gleichwertigkeit der Atomgruppen SO und SO_2 ist bereits oben die Möglichkeit der Formulierung der SO_2-Gruppe in Form eines Dreirings herangezogen worden, dem man die gleiche Molekularrefraktion zuschreiben müßte, wie der Gruppe SO. Nimmt man aber an, daß Sauerstoffatome nur direkt in Doppelbindung an das Schwefelatom bei der Bildung der SO_2-Gruppe herantreten, so ist der Eintritt von Sauerstoff in eine Verbindung jeweils mit einer Erhöhung der Wertigkeit des Schwefelatoms um 2 verknüpft. Diese Erhöhung der Wertigkeit könnte aber mit einer Herabsetzung der Atomrefraktion verbunden sein, welcher eine Erniedrigung der Molekularrefraktion der ganzen Verbindung entsprechen würde, und es wäre denkbar, daß der Zugang, welcher durch das Sauerstoffatom bewirkt wird, durch die Minderung infolge stärkerer Valenzbetätigung ausgeglichen wird.

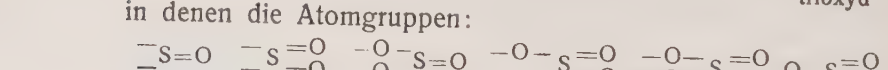
Um diese beiden Möglichkeiten gegeneinander abzuwägen, wurden aus den gefundenen Inkrementen für die einzelnen Atomgruppen, wie sie in der Tabelle auf Seite 6 zusammengestellt sind, die optischen Inkremente für die einzelnen darin enthaltenen Elemente berechnet. Für die molekulare Refraktion und Dispersion des flüssigen Schwefeltrioxydes wurden die Werte eingesetzt, die von *Nasini*[1] bestimmt worden sind; die Dispersion $M\gamma$-$M\alpha$ für diese Substanz wurde durch Extrapolation gefunden.

Unter der Annahme, daß die Sauerstoffatome der SO_2-Gruppe mit doppelter Bindung am Schwefelatom haften, ergeben sich für die Sulfoxyde, Sulfone, Ester und das Schwefeltrioxid folgende Formelbilder.



Sulfoxyde	Sulfone	symmetr. Sulfite	asymmetr. Sulfite	Sulfate	Schwefeltrioxyd

in denen die Atomgruppen:



enthalten sind.

Subtrahiert man die Werte für die Gruppe $\overset{-}{\underset{-}{S}}\overset{=O}{\underset{=O}{}}$ von denen der Gruppe $O{=}S\overset{=O}{\underset{=O}{}}$, so erhält man die Inkremente für ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom $=O$:

Atomgruppe	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
$O{=}S\overset{=O}{\underset{=O}{}}$	10.19	10.24	0.16	0.25
$\overset{-}{\underset{-}{S}}\overset{=O}{\underset{=O}{}}$	8.58	8.61	0.10	0.17
$=O$	1.61	1.63	0.06	0.08

Die Inkremente für ein Estersauerstoffatom $-O-$ ergeben sich aus der Differenz zwischen den Werten der Gruppen $-O-S\overset{=O}{\underset{=O}{}}$ und $\overset{-}{\underset{-}{S}}\overset{=O}{\underset{=O}{}}$:

$-O-S\overset{=O}{\underset{=O}{}}$	9.78	9.81	0.11	0.19
$\overset{-}{\underset{-}{S}}\overset{=O}{\underset{=O}{}}$	8.58	8.61	0.10	0.17
$-O-$	1.20	1.20	0.01	0.02

1) B. 15, (1882) 2878.

Auch aus der Differenz der Werte für die Gruppen $\begin{matrix}-O-S=O\\-O-S=O\end{matrix}$ und $\begin{matrix}-O-S=O\\-S=O\end{matrix}$ erhält man die Inkremente für das Estersauerstoffatom $-O-$:

Atomgruppe	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
$\begin{matrix}-O-S=O\\-O-S=O\end{matrix}$	11.07	11.10	0.10	0.18
$\begin{matrix}-O-S=O\\-S=O\end{matrix}$	9.78	9.81	0.11	0.19
$-O-$	1.29	1.29	−0.01	−0.01

Außerdem geht der doppelte Wert dieser Inkremente aus der Differenz der Werte für die Gruppen $\begin{matrix}-O-S=O\\-O-S=O\end{matrix}$ und $\begin{matrix}-S=O\\-S=O\end{matrix}$ hervor:

$\begin{matrix}-O-S=O\\-O-S=O\end{matrix}$	11.07	11.10	0.10	0.18
$\begin{matrix}-S=O\\-S=O\end{matrix}$	8.58	8.61	0.10	0.17
$2\ -O-$	2.49	2.49	0.00	0.01
$-O-$	1.25	1.25	0.00	0.00

Schließlich unterscheiden sich noch die Gruppen $\begin{matrix}-O\\-O-\end{matrix}\begin{matrix}-\\S=O\end{matrix}$ und $\begin{matrix}-\\S=O\end{matrix}$ um zwei Estersauerstoffatome:

$\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}S=O$	11.08	11.13	0.18	0.30
$\begin{matrix}-\\S=O\end{matrix}$	8.53	8.59	0.21	0.34
$2\ -O-$	2.55	2.54	−0.03	−0.04
$-O-$	1.27	1.27	−0.01	−0.02

Das Mittel aus diesen vier Werten ergibt sich dann aus folgender Zusammenstellung:

	1.20	1.20	0.01	0.02
	1.29	1.29	−0.01	−0.01
	1.25	1.25	0.00	0.00
	1.27	1.27	−0.01	−0.02
Mittelwert $-O-$	1.25	1.25	0.00	−0.01

Bestimmt man nun die Inkremente für das Schwefelatom aus diesen Verbindungen durch Subtraktion der Sauerstoffwerte von den Inkrementen der Atomgruppen, so erhält man für den vierwertigen Schwefel aus den Gruppen $\overline{\underline{}}S{=}O$ und $\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}S{=}O$:

Atomgruppe	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
$\overline{\underline{}}S{=}O$	8.53	8.59	0.21	0.34
minus $=O$	1.61	1.63	0.06	0.08
S^4	6.92	6.96	0.15	0.26
$\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}S{=}O$	11.08	11.13	0.18	0.30
minus $2-O-+=O$	4.11	4.13	0.06	0.06
S^4	6.97	7.00	0.12	0.24

Als Mittel aus diesen beiden Werten ergibt sich dann:

	6.92	6.96	0.15	0.26
	6.97	7.00	0.12	0.24
S^4	6.95	6.98	0.14	0.25

Für das sechswertige Schwefelatom erhält man die Inkremente durch Subtraktion der Sauerstoffinkremente von den Werten der Gruppen $\overline{\underline{}}S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$, $-O-S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$, $-O-S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$ und $O{=}S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$:

$\overline{\underline{}}S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$	8.58	8.61	0.10	0.17
minus $2=O$	3.22	3.26	0.12	0.16
S^6	5.36	5.35	−0.02	0.01
$-O-S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$	9.78	9.81	0.11	0.19
minus $-O-+2=O$	4.47	4.51	0.12	0.17
S^6	5.31	5.30	−0.01	0.02
$\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$	11.07	11.10	0.10	0.18
minus $2-O-+2=O$	5.72	5.76	0.12	0.14
S^6	5.35	5.34	−0.02	0.04

Atomgruppe	M_α	M_{He}	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$O=S^{=O}_{=O}$	10.19	10.24	0.16	0.25
minus 3 =O	4.83	4.89	0.18	0.24
S^6	5.36	5.35	—0.02	0.01

Aus diesen vier Werten ergibt sich der Mittelwert für die Inkremente des sechswertigen Schwefelatoms durch folgende Rechnung:

5.36	5.35	—0.02	0.01
5.31	5.30	—0.01	0.02
5.35	5.34	—0.02	0.04
5.36	5.35	—0.02	0.01
Mittelwert S^6 5.35	5.34	—0.02	0.02

Es tritt also, wenn das Schwefelatom sechs Valenzen betätigt, tatsächlich eine Verminderung der Molekularrefraktion ein, die den durch ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom bewirkten Zugang ausgleicht, wie folgende zwei Zahlenreihen zeigen:

S^4—S^6	1.60	1.64	0.16	0.28
=O	1.61	1.63	0.06	0.08

Die Werte für die Dispersion wurden hier nur zum Vergleich mit angeführt, um zu zeigen, daß sich in diesen keinerlei Übereinstimmung finden läßt.

Die Atomgruppe SO unterscheidet sich also in ihrer Molekularrefraktion nicht von der Gruppe SO_2. Wie einerseits Sulfoxyd und Sulfon, anderseits symmetrisches Sulfit und Sulfat, so müssen auch flüssiges Schwefeldioxyd und flüssiges Schwefeltrioxyd fast die gleichen Werte für die Molekularrefraktion aufweisen. Für das flüssige Schwefeldioxyd hat *Bleekrode*[1] die Refraktion für den Strahl D bestimmt und den Wert $M_D = 10.15$ gefunden, der mit dem von *Nasini*[2] angegebenen Wert für das flüssige Schwefeltrioxyd $M_D = 10.24$ fast zusammenfällt und sich auch nahezu deckt

1) Proc. R. S. 37, (1884), 339.
2) l. c.

mit dem Werte, den man erhält, wenn man die einzelnen Atome addiert, nämlich $M_{He} = 10.23$.

Auch die Differenz, die sich im Ansteigen der Kurve zwischen den Sulfiden und den Sulfoxyden zeigt, wird durch die Wertigkeitsänderung des Schwefelatoms beeinfußt. Sie entspricht nämlich nicht dem Betrage, der sich aus der obigen Rechnung für ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom ergibt, sondern ist kleiner, und zwar deshalb, weil sie wohl nur teilweise ausgeglichen wird, da beim Übergang vom zweiwertigen Zustand in den vierwertigen die Abnahme der optischen Konstanten des Schwefelatoms nur etwa die Hälfte des Unterschiedes beträgt, der zwischen den Werten für vierwertigen und sechswertigen Schwefel liegt.

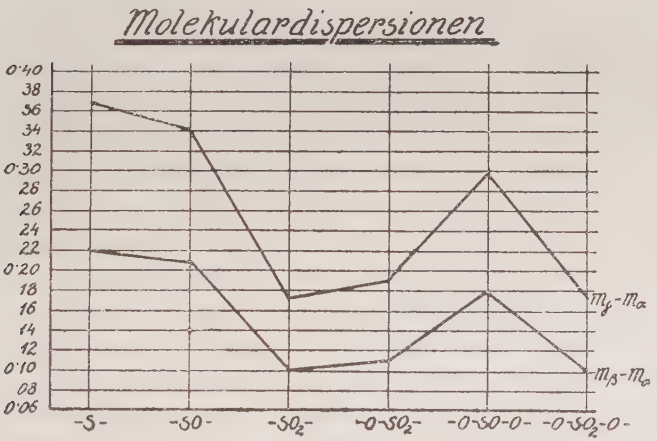
In der folgenden Tabelle sind die optischen Konstanten des Schwefels in seinen drei Wertigkeitsstufen zusammengestellt; darunter folgen die in der Wertigkeitsänderung bedingten Differenzen:

Atome	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
S^2	7.73	7.80	7.95	8 10	0.22	0.37
S^4	6 95	6.93	7.09	7.29	0.14	0.25
S^6	5.35	5.34	5.33	5.37	−0.02	0.02
$S^2 - S^4$	0.78	0.82	0.86	0.81	0.08	0.12
$S^4 - S^6$	1.60	1.64	1.76	1.92	0.16	0.23
$S^2 - S^6$	2.38	2 46	2.62	2.73	0 24	0.35

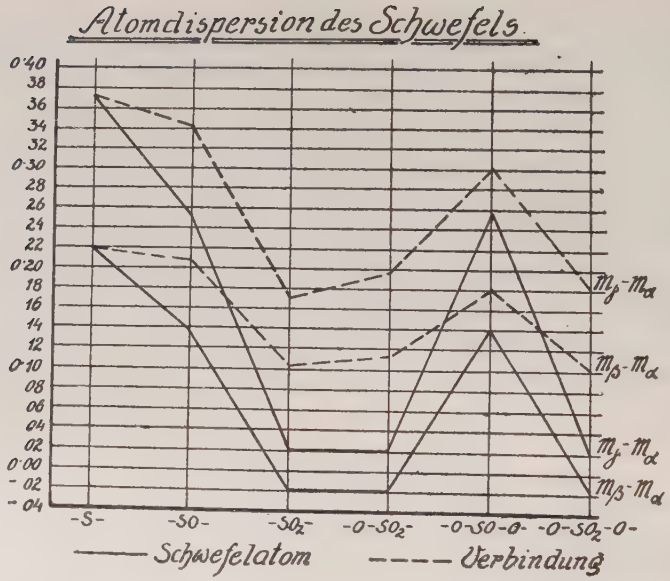
Da die optischen Konstanten beim Uebergang des Schwefelatoms aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand eine Minderung erfahren, so ist die weitere Depression beim Uebergang aus dem vierwertigen in den sechswertigen Zustand vollkommen verständlich. Die Annahme einer Formel mit dreiringartiger Bindung der Sauerstoffatome und des Schwefelatoms erscheint demnach nicht mehr berechtigt. Sie ließe, da eine Aenderung in der Valenz nicht eintritt, die gleiche Atomrefraktion und Atomdispersion für den Schwefel in allen den Verbindungen erwarten, welche die Atompruppen

SO und SO_2 enthalten, und der Mehrgehalt an Sauerstoff müßte sich dann in einer Erhöhung der optischen Konstanten dieser Verbindungen ausdrücken.

Aus den Werten für die molekulare Dispersion geht noch klarer hervor, daß in den untersuchten Verbindungen die Schwefelatome in drei deutlich unterscheidbaren Wertigkeitsstufen vorliegen. Trägt man in ähnlicher Weise, wie dies für die Refraktion geschehen ist, die Werte für die Dispersion aus der Tabelle Seite 6 als Ordinaten in ein Diagramm ein, die einzelnen Atomgruppen aber als Abscissen, so erhält man folgendes Schema:



Zieht man von den Werten, die sich für die einzelnen Gruppen ergeben haben, die Beträge ab, die auf die Sauerstoffatome entfallen, so kommt der Einfluß, den die Änderung der Wertigkeit auf die optischen Kontstanten des Schwefelatoms ausübt, noch stärker zum Ausdruck, wie aus dem folgenden Schema hervorgeht, in dem die Dispersionen eingezeichnet sind, die dem Schwefelatom allein zukommen; zum Vergleich sind die Werte für die ganzen Atomgruppen wiederholt.

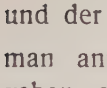
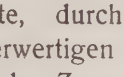


Man sieht also, daß die Atomdispersion des Schwefels einen ganz ähnlichen Kurvenzug ergibt, wie er aus den Atomgruppen erhalten wurde. Die Dispersion erreicht ihr Maximum dort, wo das Schwefelatom zweiwertig ist. Deutlich niedriger erscheinen die Werte überall dort, wo ein vierwertiges Schwefelatom vorliegt. Bei den Gruppen aber, wo ein sechswertiges Schwefelatom angenommen wurde, erreicht tatsächlich die Dispersion ihr Minimum; wäre das Schwefelatom auch in diesen Verbindungen vierwertig, dann müßte die Dispersion der ganzen Atomgruppe nach den Erfahrungen an Dreiringen eine Exaltation erfahren, — oder doch wenigstens normal bleiben (vgl. Seite 14), — die durch die Spannung im Molekül bedingt wäre und ein starkes Ansteigen der Kurve zur Folge hätte.

Die molekulare Refraktion und Dispersion weisen also mit Sicherheit darauf hin, daß das Schwefelatom in den Verbindungen, welche die Gruppe SO_2 mit zwei anderen Liganden verbunden enthalten, die größte Anzahl von Valenzen betätigt. Die von *Raschig*[1] vorgeschlagenen Formeln lassen den

1) l. c.

Schwefel in den Derivaten der schwefligen Säure und der Schwefelsäure vierwertig erscheinen, was mit diesen Ergebnissen nicht in Einklang steht.

So ist zwischen den Refraktionen der Sulfoxyde $\overline{}S{=}O$ und der Sulfone $\overline{}S\overset{=O}{=O}$ kein Unterschied zu erwarten, wenn man annimmt, daß die Erhöhung, welche der Sauerstoff geben sollte, durch den Übergang des Schwefelatoms aus der vierwertigen in die sechswertige Form ausgeglichen wird. Bei der Zugrundelegung einer Dreiringformel dagegen müßte zwischen dem Sulfoxyd $\overline{}S{=}o$ und dem Sulfon  einerseits, dem symmetrischen Sulfit $\overset{-O-}{-O-}S{=}O$ und dem Sulfat  andererseits, da der Schwefel vierwertig bleibt, der Zugang des Sauerstoffatoms eine Erhöhung hervorrufen. Die Tatsache, daß die experimentell bestimmten Werte für diese Verbindungen mit einander nahezu völlig übereinstimmen, dürfte daher für die erste Annahme sprechen.

Nur in den tautomeren Formeln

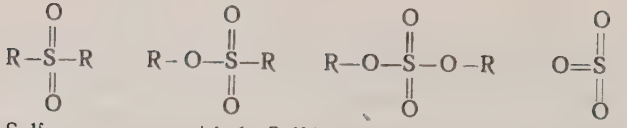
Schweflige Säure

Natriumsulfit

wird von *Raschig*[1] der Schwefel sechswertig angenommen. Für die Ester ist aber eine solche Formel ausgeschlossen, da sich mit ihr der Übergang des asymmetrischen Äthylesters mit Phenylmagnesiumbromid in ein gemischtes Phenyläthylsulfon und die Bildung von Diphenylsulfoxyd aus dem symmetrischen Äthylsulfit mit Phenylmagnesiumbromid nicht erklären läßt. Denn diese Umsetzung verlangt für den asymmetrischen Ester e i n e, für den symmetrischen Ester z w e i Oxäthylgruppen, während nach der Formel von *Raschig* die Äthylgruppen direkt an dem Schwefelatom gebunden wären und gar nicht reagieren könnten.

Sollen daher die Moleküle der besprochenen Verbindungen durch Strukturformeln wiedergegeben werden, so kommen dafür folgende Formelbilder in Betracht:

1) l. c.



Sulfone asymmetrische Sulfite Sulfate Schwefeltrioxyd

Als Ergebnis der bisherigen Betrachtungen hat sich also gezeigt, daß die Atomrefraktion des Schwefels in seinen Verbindungen beim Übergang von der zweiwertigen in die vierwertige Form eine gewisse Depression erfährt, die sich beim Übergang vom vierwertigen in den sechswertigen Zustand auf das Doppelte erhöht. Die Dispersion zeigt im ersteren Fall eine geringe, aber deutlich bemerkbare Depression und sinkt für das gesättigte Atom nahezu auf Null. Die niedrigste, am wenigsten gesättigte Oxydationsstufe ist am energiereichsten, was eine ganz beträchtliche Erhöhung der optischen Konstanten ebenso, wie der Verbrennungswärme, zur Folge hat. Die höchste Oxydationsstufe ist am energieärmsten und zeigt daher die niedrigsten Werte dieser Konstanten. Die mittlere Oxydationsstufe nähert sich nach ihrem Energieinhalt, wie aus ihren physikalischen Konstanten hervorgeht, viel eher der niedrigsten, als der höchsten Oxydationsstufe.

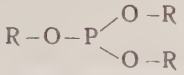
Man konnte annehmen, daß die am Schwefel beobachteten Gesetzmäßigkeiten in ähnlichem Sinne, wenn auch in verschiedenem Grade, sich bei anderen, in mehreren Wertigkeitstufen auftretenden Elementen würden auffinden lassen. Daraus könnte ebenso, wie es beim Schwefel durchgeführt wurde, die Wertigkeit eines Elementes und die darauf basierende Konstitution seiner Verbindungen ermittelt werden. Unter diesen Gesichtspunkten wurden Verbindungen des Phosphors, des Stickstoffs und das Äthylperoxyd zur Untersuchung herangezogen.

II. Phosphorverbindungen.

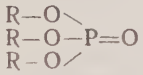
Von den Phosphorverbindungen kamen ebenso, wie beim Schwefel, in erster Linie Derivate in Betracht, die sich in völliger Reinheit herstellen lassen, hinreichende Beständigkeit besitzen und bei Zimmertemperatur flüssig sind, also

hauptsächlich Ester der phosphorigen Säure, der Phosphorsäure, und anschließend der Thiophosphorsäure. Besonderes Interesse bieten die Ester der phosphorigen Säure, da hier ein neutraler und ein saurer Ester bekannt sind, für die verschiedene Konstitutionsmöglichkeiten erwogen werden können. Die für diese Verbindungen in Betracht kommenden Formelbilder lassen sich in folgender Weise darstellen:

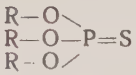
I. Neutrale Phosphite



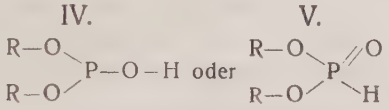
II. Phosphate



III. Thiophosphate



IV. V. Saure (sekundäre) Phosphite.



Die neutralen Phospithe der Formel I enthalten ein dreiwertiges, ungesättigstes Phosphoratom, die Phosphate der Formel II dagegen ein fünfwertiges, gesättigtes Phosphoratom; die Thiophosphate der Formel III endlich enthalten zwar ein gesättigtes Phosphoratom, aber ein ungesättigtes Schwefelatom. Für die sauren Ester der phosphorigen Säure sind die Formeln IV mit dreiwertigem und V mit fünfwertigem Phosphor in Erwägung zu ziehen.

Nach den bei den Schwefelverbindungen gemachten Erfahrungen sollte nun zwischen der Molekularrefraktion des Esters $P(OR)_3$ und des Esters $O{=}P(OR)_3$ eine nennenswerte Differenz nicht bestehen; Denn die beiden Ester verhalten sich zu einander wie der symmetrische Ester der schwefligen Säure zu dem der Schwefelsäure; in beiden Fällen enthält ja der höhermolekulare Ester ein doppeltgebundenes Sauerstoffatom mehr, während das Kernatom zwei Valenzen mehr betätigt, als in dem niedrigeren Ester. Wie bei den Schwefelverbindungen die durch den Zugang des Sauerstoffatoms bewirkte Erhöhung der Molekularrefraktion paralysiert wird durch eine von der Erhöhung der Wertigkeit abhängige Depression, so sollte dies auch beim Uebergang

vom neutralen Phosphit zum Phosphat geschehen. Die Molekulardispersion müßte dann auch, wie dies bei den Schwefelverbindungen beobachtet wurde, beim Übergang vom neutralen Phosphit zum Phosphat auf einen Bruchteil sinken. Dem Thiophosphat dagegen sollte für die molekulare Refraktion und Dispersion ein höherer Wert zukommen, denn die Erhöhung, die durch den Zugang des doppelt gebundenen Schwefelatoms erzielt wird, ist, wie aus den Arbeiten von *Delepine*[1] hervorgeht, größer, als der Wert für Sulfidschwefel, und übertrifft die Inkremente eines doppelt gebundenen Sauerstoffatoms beträchtlich. Die durch den Eintritt des Schwefelatoms bewirkte Exaltation kann daher durch die in der Erhöhung der Wertigkeit des Phosphoratoms begründete Depression nicht ausgeglichen werden.

Zunächst wurde das Triäthylphosphit, das Triäthylphosphat und das Triäthylthiophosphat in absolut reiner Form dargestellt und optisch untersucht. Das Thiophosphat wurde zum ersten Mal auch durch Anlagerung von Schwefel an das neutrale Phosphit erhalten, entsprechend der Gleichung:

$$P(OC_2H_5)_3 + S = S{=}P(OC_2H_5)_3.$$

Die optischen Konstanten der in diesen Verbindungen enthaltenen Atomgruppen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Atomgruppe	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
I $P(-O-)_3$	11.874	11.962	12.155	12.346	0.281	0.472
II $O{=}P(-O-)_3$	10.640	10.680	10.737	10.812	0.097	0.172
III $S{=}P(-O-)_3$	17.196	17.313	17.594	17.841	0.398	0.645

1) Ann. Ch. Ph. 8. 25, (1912) 562.

Die Molekularrefraktion der Gruppe $O{=}PO_3$ ist nach dieser Tabelle merklich niedriger, als die der Gruppe PO_3, obwohl sie ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom mehr enthält. Die Erhöhung der Wertigkeit des Phosphoratoms hat also eine Depression der Molekularrefraktion bewirkt, die so groß ist, daß sie durch die Inkremente des hinzutretenden Sauerstoffatoms nicht vollständig ausgeglichen werden kann. Die Dispersion sinkt infolge der Erhöhung der Wertigkeit des Phosphoratoms ebenso, wie dies bei den Schwefelverbindungen beobachtet wurde, ganz außerordentlich. Dagegen zeigen die Werte für die Gruppe $S{=}PO_3$ den exaltierenden Einfluß der niederen Wertigkeitsstufe des Schwefelatoms auf die optischen Konstanten der ganzen Gruppe, indem die Refraktion wesentlich erhöht wird, während die Inkremente für die Dispersion des Schwefelatoms nicht ganz paralysiert werden durch die Depression, welche die Erhöhung der Wertigkeit des Phosphoratoms beim Übergang vom neutralen Phosphit zum Thiophosphat bewirkt.

In den Trialkylphosphiten $P(OR)_3$ und den Phosphaten $O{=}P(OR)_3$ ist die Atomgruppierung durch die zu ihrer Bildung führenden Reaktionen hinreichend bewiesen, da ersterer Ester aus Phosphortrichlorid und Alkohol bei Gegenwart von Pyridin, letzterer aus Phosphoroxychlorid und Natriumalkoholat entsteht. Ihr optisches Verhalten hat außerdem gezeigt, daß das Phosphoratom den Grad seiner Valenzbeanspruchung an den Werten für die molekulare Refraktion und Dispersion seiner Verbinduugen in ganz analoger Weise erkennen läßt, wie dies bei den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Schwefelatoms beobachtet wurde. Auf Grund dieser Tatsache konnte auch das optische Verhalten des Diäthylphosphits Unterlagen für eine Konstitutionsermittelung geben.

Dem Diäthylphosphit wurde seit seiner ersten Darstellung die Formel $HO{-}P{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ mit dreiwertigem Phosphor zugeschrieben. *Michaelis* und *Becker*[1] fanden jedoch, daß sich

1) B. 30, (1897), 1005.

das Natriumsalz dieser Verbindung mit Jodäthyl glatt zu Äthylphosphinsäurediäthylester umsetzt, einer Verbindung, die ähnlich aufgebaut ist, wie das unsymmetrische Sulfit. Durch diese Reaktion wurde die Formel $\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ mit fünfwertigem Phosphor wahrscheinlich gemacht. Demgegenüber sprach sich wieder *Levitski*[1] entschieden für die ältere Formel mit dreiwertigem Phosphor aus, weil das Diäthylphosphit aus Phosphortrichlorid entsteht, das nur dreiwertigen Phosphor enthalten kann. Beide Auffassungen sind völlig gleichberechtigt, da beiden die Tatsache eines Reaktionsverlaufes zu Grunde liegt.

Um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, wurde das Diäthylphosphit dargestellt und optisch untersucht. Nach den Beobachtungen bei den bereits untersuchten Phosphorverbindungen ließ sich hier die zu erwartende Molekulardispersion theoretisch annähernd berechnen, nämlich auf 0.47 für $M\gamma - M\alpha$ bei Annahme der Formel $HO-P\!<\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, weil nach Abzug von zwei Äthylgruppen und eines Wasserstoffatoms der gleiche Rest verbleibt, wie er in den neutralen Phosphiten enthalten ist. Wenn aber dem Diäthylphosphit die Formel $\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}\!\!>\!P\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ zukommt, dann verbleibt nach Abzug der beiden Äthylgruppen und des Wasserstoffatoms ein Rest $\begin{matrix} O \\ \\ \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} O- \\ O- \end{matrix}$, der ein Estersauerstoffatom weniger enthält, als der Rest in den Phosphaten $O\!=\!P\!<\!\begin{matrix} O- \\ O- \\ O- \end{matrix}$. Für dieses Estersauerstoffatom $-O-$ wurde versuchsweise der Betrag von $-0{,}01$ für die Dispersion $M\gamma - M\alpha$ in Abzug gebracht, wie er sich aus den Schwefelverbindungen ergeben hatte. Dann verblieb für den Rest $\begin{matrix} O \\ \\ \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} O- \\ O- \end{matrix}$ die theoretisch berechnete Molekulardispersion $M\gamma - M\alpha = 0.18$.

1) C. 1903 II, 22.

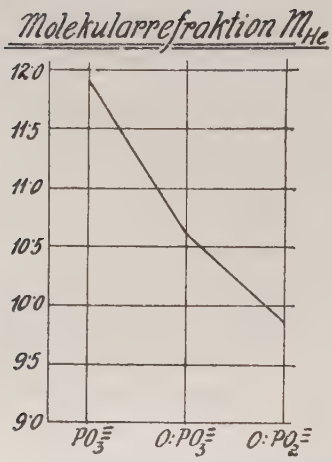
Die optische Untersuchung des Diäthylphosphites ergab nach Abzug der Inkremente für die beiden Alkylgruppen und das Wasserstoffatom von den gefundenen Werten folgende Zahlen:

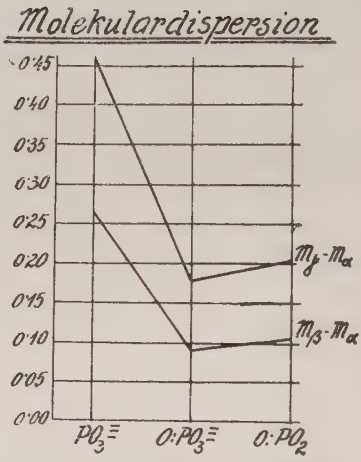
Atomgruppe	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
V (O, O, O, O, P)	9.888	9.913	9.992	10.080	0.104	0.192

Darnach kann also mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit die obige Formel mit fünfwertigen Phosphor für den Dialkylester der phosphorigen Säure als richtig angenommen werden. Ebenso stehen die Werte für die Refraktion mit dieser Formel in Einklang, wenn man bedenkt, daß dieses Phosphit ein Estersauerstoffatom weniger enthält, als das Phosphat. Die Formeln I, II, III und V dürfen daher als bewiesen gelten, dagegen ist die Formel IV mit dreiwertigem Phosphor und seiner Hydroxylgruppe für die Dialkylester wiederlegt.

Trägt man die optischen Konstanten der in den neutralen Phosphiten, den Phosphaten und den sauren Phosphiten enthaltenen Säurereste in ähnlicher Weise, wie dies bei den Schwefelverbindungen geschehen ist, in ein Diagramm ein, so erhält man das auf folgender Seite dargestellte Schema.

Man erkennt das Fallen der Kurve der Molekularrefraktion vom neutralen Phosphit zum Phosphat, das mit dem Mehrgehalt an Sauerstoff in Widerspruch zu stehen scheint, aber durch die in der Valenzerhöhung des Phosphoratoms begründete Depression bedingt ist. Das weitere Fallen der Kurve vom Phosphat zum sauren Phosphit entspricht dem Austritt eines Estersauerstoffatoms. Die Kurve der Dispersionen zeigt ein sehr starkes Abfallen vom neutralen Phosphit zum Phosphat infolge der Valenzerhöhung des Phosphoratoms, während das geringe Ansteigen der Kurve vom Phosphat zum sauren Phosphit dem Wegfall eines Estersauerstoffatoms entspricht, weil diesem eine außerordentliche Dispersion zukommt.





Aus den nunmehr experimentell bestimmten optischen Konstanten des Phosphates und des sauren Phosphites wurde jetzt die Atomrefraktion und -Dispersion eines einerseits an Phosphor, andererseits an Kohlenstoff gebundenen Estersauerstoffatoms durch Subtraktion bestimmt; die so erhaltenen Werte dreimal von dem Phosphorsäurerest abgezogen, lieferten die Werte für die Atomgruppe O=P≡, und in anologer Weise erhielt man auch die Inkremente für die Gruppe S=P≡, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

Atomgruppe	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
P—O—C	0.752	0.767	—0.007	—0.020
O=P(—O—)(—O—)(—O—)	8.384	8.379	0.118	0.232
S=P(—O—)(—O—)(—O—)	14.940	15.012	0.419	0.705

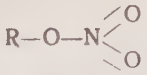
Auch hier findet man also außerordentlich niedere Werte für die Atomdispersion des Estersauerstoffatoms, ähnlich,

wie sie sich bei den Schwefelverbindungen ergeben hatten. Dadurch erklärt sich die gute Übereinstimmung der für den Diäthylester gefundenen Dispersion mit der theoretischen Berechnung, bei welcher der in der Schwefelreihe ermittelte Dispersionswert versuchsweise eingesetzt worden war (Seite 28/29).

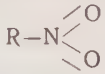
Dagegen ist die Molekularrefraktion für die Gruppe $O{=}P^{=O_3}$ numerisch fast gleich der für die Gruppe $O{=}S^{=C_2}$ ermittelten, woraus man schließen darf, daß die Atomrefraktion des fünfwertigen Phosphoratoms numerisch sehr ähnlich ist der des vierwertigen Schwefelatomes. — Die Inkremente für das dreiwertige und das fünfwertige Phosphoratom, sowie für das an Phosphor doppelt gebundene Sauerstoffatom lassen sich jedoch aus unseren Beobachtungen nicht ermitteln, weil die Anzahl der einer optischen Untersuchung zugänglichen Phosphorverbindungen zu gering ist.

III. Stickstoffverbindungen.

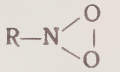
Für die Nitrate wird gewöhnlich eine Strukturformel angenommen, die sich vom fünfwertigen Stickstoff ableitet und durch das Formelbild



ausgedrückt wird. Für die Nitroverbindungen, die sich von der Salpetersäure durch Ersatz der Hydroxylgruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest ableiten, ergibt sich somit die Formel

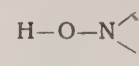


Statt dieser ist von *Brühl*[1] eine ringförmige Formel



1) B. 31, (1898), 1350.

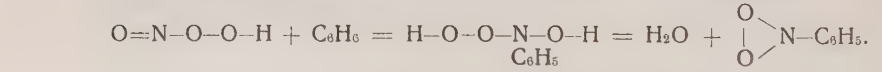
angenommen worden. Für die Salpetersäure selbst hat *Kanonnikoff*[1] ebenfalls eine Formel mit ringförmiger Bindung



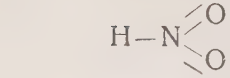
vorgeschlagen, während *Brühl*[2] die Formel einer Persäure

$$O{=}N{-}O{-}O{-}H$$

für wahrscheinlicher hielt. Die Bildung der Nitrokohlenwasserstoffe aus der Salpetersäure und Kohlenwasserstoffen spricht nach seiner Ansicht nicht gegen diese Formel, da sie sich mit Hilfe des *Michael*schen Theorems der Anlagerung und Abspaltung erklären läßt, im Sinne der Gleichung:



Er faßt somit die Salpetersäure als eine Nitrosopersäure auf, welche Annahme jedoch schon deshalb nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, weil die Persäuren schwächere Säuren sind, als die Säuren selbst, während gerade die Salpetersäure die salpetrige Säure an Stärke weit übertrifft.

Für die salpetrige Säure hat man Formeln mit dreiwertigem und fünfwertigem Stickstoff erwogen und demgemäß die salpetrige Säure sowohl als $O{=}N{-}O{-}H$, als auch als  formuliert. Von der letzteren Formel müßten sich speciell die Silbersalze ableiten, da aus Silbernitrit und Halogenalkyl Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe wenigstens in den niederen Gliedern der homologen Reihen entstehen können, während aus andern Metallsalzen der salpetrigen Säure durch Ersatz des Metallatoms gegen einen organischen Rest Ester dieser Säure entstehen.

Auch hier konnten nach den Erfahrungen an den Schwefel- und Phosphorverbindungen aus der Betrachtung der molekularen Refraktion und Dispersion der Ester der salpetrigen Säure und der Salpetersäure Anhaltspunkte für die Formulierung dieser Verbindungen gewonnen werden.

1) B. 17, (1884), 157.
2) Z. Ph. CH. 25, (1898), 577; B. 31, (1898), 1350.

Enthalten die Nitrite, Nitrate und Nitroverbindungen durchwegs dreiwertigen Stickstoff, dann werden sich für alle drei Atomgruppen einigermaßen hohe, aber ganz ähnliche Werte für die molekulare Refraktion und Dispersion ergeben müssen. Ist aber in der einen oder der anderen dieser Verbindungen das Stickstoffatom fünfwertig, so wird sich diese Valenzsättigung durch das Auftreten tiefer liegender Werte zu erkennen geben. Nur darf hierbei nicht übersehen werden, daß der Stickstoff im Periodischen System in der ersten Reihe steht, daß also seine optischen Konstanten schon an und für sich beträchtlich kleiner sind, als die der Elemente Schwefel und Phosphor, die eine Reihe tiefer stehen. Während für Schwefel in seiner zweiwertigen Form in den Sulfiden die Atomrefraktion $M_{He} = 7{,}80$ und die des Phosphors zwischen 8 und 9 beträgt, ist für Aminsticksoff M_D im Mittel mit 2.50 bestimmt worden. Daher werden auch die Unterschiede der optischen Konstanten, wenigstens der Molekularrefraktion, zwischen den beiden Wertigkeitsstufen des Stickstoffs sich in bedeutend engeren Grenzen bewegen müssen, als sie bei Schwefel und Phosphor gefunden wurden.

Brühl[1] hat eine Anzahl von Estern der salpetrigen Säure, der Salpetersäure und Nitroverbindungen optisch untersucht; aus den von ihm gefundenen Zahlen wurden durch Subtraktion der auf die Alkylreste entfallenden Beträge die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte für die einzelnen Atomgruppen erhalten. Von Interesse sind hier zwar nur die Daten für die Dispersion, doch wurden auch die Werte für die Refraktion mit in diese Tabelle aufgenommen, weil sie an späterer Stelle zum Vergleich mit den von uns ermittelten Werten dienen können.

Atomgruppe	$M\alpha$	M_D	$M\gamma - M\alpha$
1. Aus den Propylverbindungen:			
$-NO_2$	6.41	6.47	0.25
—O—NO	7.21	7.28	—
—O—NO_2	8.89	8.96	—

1) Z. Ph. Ch. XVI, (1895), 220 ff.

Atomgruppe	$M\alpha$	M_D	$M\gamma - M\alpha$
2. Aus den Isobutylverbindungen:			
—O—NO	7 26	7.31	0.33
—O—NO_2	8.99	9.04	0.31
3. Aus den Isoamylverbindungen:			
—NO_2	6.49	6.53	0.26
—O—NO	7.36	7.42	0.33
—O—NO_2	8.99	9.05	0.30

Man sieht bereits aus dieser Zusammenstellung, daß der Atomgruppe —O—NO_2 und der Nitrogruppe —NO_2 niedrigere Werte für die Dispersion zukommen, als der Gruppe —O—NO. Auch zeigt ein kurzer Vergleich, daß zwischen der Refraktion der Nitrogruppe und der des Salpetersäurerestes ein numerischer Unterschied von 2.5 besteht, der durch den Eintritt des Estersauerstoffatoms bedingt sein könnte. Dann müßte aber der Eintritt des zweiten Sauerstoffatoms unter Bildung der Gruppe NO_2, dem zweifellos höhere Werte zukommen, als dem Estersauerstoffatom, die Refraktion des Salpetersäurerestes gegenüber der des Salpetrigsäurerestes bedeutend mehr erhöhen, als sich dies aus obigen Zahlen ergibt, die nur einen Zuwachs von 1.7 für das zweite Sauerstoffatom der Gruppe NO_2 in den Nitraten erkennen lassen. Sprechen also diese Beobachtungen schon stark für eine höhere Wertigkeit des Stickstoffatoms in den Nitraten und in den Nitroverbindungen, so darf doch nicht übersehen werden, daß durch die Verzweigung der Atomketten in den Iso-Verbindungen vielleicht eine gewisse Unsicherheit in die Zahlen hineingetragen sein kann. Um diese mögliche Fehlerquelle auszuschalten, wurden auch hier die entsprechenden Äthylverbindungen zur Untersuchung herangezogen

Die molekulare Refraktion und Dispersion des Nitroäthans und des Äthylnitrates ist ebenfalls schon von *Brühl*[1] bestimmt worden, dagegen mußte das Äthylnitrit erst optisch untersucht werden. Die Bestimmung der optischen Kon-

1) l. c.

stanten dieser bei 17° siedenden, deutlich gelb gefärbten Flüssigkeit machte erhebliche Schwierigkeiten, lieferte aber, als sie schließlich gelang, Zahlen, die den Erwartungen entsprachen. Es ergaben sich nämlich nach Abzug der Alkylgruppen folgende Werte für den Säurerest:

Atomgruppe	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
—O—N=O	7.213	7.260	7.425	7.549	0.212	0.336

Aus der Bestimmung des Äthylnitrates von *Brühl* erhielt man die Zahlen:

$-O-NO_2$	8.90	8 95	—	9.20	—	0.30

Die Werte für die Dispersion folgen also durchaus der bisher beobachteten Regel, daß der Zutritt eines Sauerstoffatoms infolge des Ausgleiches seines Inkrementes durch eine, in der Erhöhung der Wertigkeit bedingte Depression für die optischen Konstanten des Zentralatoms, sich nicht durch eine Erhöhung der Dispersion für die ganze Gruppe bemerkbar macht. Auch hier ist, wie bei den Schwefel- und Phosphorverbindungen, ein Abfall dieser Konstante deutlich zu erkennen, wenn er auch infolge der niedrigen Dispersion des Stickstoffatoms nicht so stark hervortritt. Aus dieser Beobachtung darf also geschlossen werden, daß das Stickstoffatom in den Nitraten fünfwertig ist.

Bei der Molekularrefraktion scheint dagegen die bisher beobachtete Gesetzmäßigkeit nicht zu gelten, da das Nitrat die höheren Zahlen zeigt. Dieser Widerspruch erklärt sich aber, wenn man die Inkremente betrachtet, die sich für ein Estersauerstoffatom —O— durch Subtraktion der Molekularrefraktion des Nitroäthans von der des Äthylnitrates ergeben:

Verbindung	$M\alpha$	M_{He}	$M\gamma - M\alpha$
Äthylnitrat Gruppe $-O-NO_2$	8.90	8.95	0.30
Nitroäthan Gruppe $-NO_2$	6.60	6.64	0.25
Verbleibt für das Atom —O—	2.30	2.31	0.05

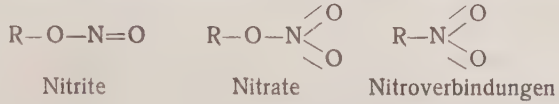
Die so erhaltenen Werte für das Estersauerstoffatom sind wahrscheinlich nicht so hoch, wie die dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom zukommenden. Für den Stickstoff selbst können die Inkremente, wenn man die in der Literatur angegebenen Zahlenwerte heranzieht, gegenüber denen des Schwefelatoms nur klein sein, vielleicht nur ein Drittel davon betragen. Beim Schwefelatom sinkt das Inkrement der Refraktion für gelbes Heliumlicht beim Übergang vom zweiwertigen in den vierwertigen Zustand von 7.80 auf 6.98 um 0.82 und beim Übergang vom vierwertigen in den sechswertigen Zustand von 6.98 auf 5.34 um 1.64. Nimmt man nun an, daß der Abfall beim Stickstoff etwa im gleichen Verhältnis erfolgt, so ist nicht zu erwarten, daß hier ein voller Ausgleich der durch das Hinzutreten des zweiten doppelt gebundenen Sauerstoffatoms bewirkten Erhöhung eintritt und die höhere Molekularrefraktion des Nitrates erscheint nicht mehr ungerechtfertigt.

Die Werte für die Molekulardispersion der Nitrogruppe lassen ebenso, wie dies für den Salpetersäurerest geschehen ist, einen Schluß auf die Wertigkeit des darin enthaltenen Stickstoffatoms zu. Denn die Dispersion der Nitrogruppe ist viel geringer, als die des Salpetrigsäurerestes, obwohl beide Gruppen die gleiche Anzahl Atome enthalten. Eine ringartige Bindung im Molekül müßte auch hier, wie dies schon bei den Schwefelverbindungen gesagt wurde, (vgl. Seite 14) entsprechend den Erfahrungen an Dreiringen optisch ohne Einfluß sein, oder infolge der Beeinflussung der optischen Konstanten durch auftretende Spannungen eine Exaltation für alle Verbindungen bewirken, welche die Nitrogruppe enthalten. Ein fünfwertiges Stickstoffatom muß dagegen eine Depression für die Nitrogruppe bedingen, welche zur Erklärung der niederen Dispersionswerte dieser Atomgruppe vollkommen genügt.

Die aus den Äthylverbindungen gewonnenen optischen Daten (Seite 35) für die Stickstoff-Sauerstoffreste stimmen mit den aus den höheren Homologen berechneten Werten (Seite 33/34) recht gut überein. Immerhin aber zeigt ein Vergleich der

aus verschiedenen Verbindungen berechneten Werte für einzelne Gruppen, daß auch bei den Stickstoffverbindungen, soweit sie Sauerstoff enthalten, die Stellung dieser Verbindungen in den homologen Reihen merkliche Abweichungen in den optischen Konstanten bedingen.

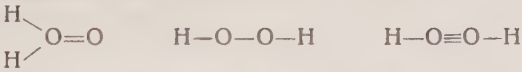
Diese Betrachtungen haben also gezeigt, daß das Stickstoffatom in den organischen Nitriten dreiwertig, in den Nitraten und den Nitroverbindungen aber fünfwertig ist. Wenn man überhaupt Strukturformeln aufstellen will, so kommen diesen Verbindungen folgende Formelbilder zu:



Nitrite Nitrate Nitroverbindungen

IV. Äthylperoxyd.

Für das Wasserstoffsuperoxyd sind folgende drei Formeln diskutiert worden:



Durch die Untersuchungen von *Baeyer* und *Villiger*[1] welche als Reduktionsprodukt des Äthhylperoxydes Alkohol erhielten, wurde auch für das Wasserstoffsuperoxyd die Formel mit verzweigter Kette widerlegt. Zu gleicher Zeit hatte *Brühl*[2] die sehr schwierige refraktometrische Untersuchung fast reinen Wasserstoffsuperoxydes unternommen und gefunden, daß sich die molekulare Refraktion und Dispersion größer ergab, als der Summe von zwei Hydroxylgruppen entspräche. Aus dieser Beobachtung schloß *Brühl,* gestützt auf noch andere physikalische und chemische Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes, daß das Molekül eine dreifache Bindung enthalten müsse. Gegen diese Auffassung sprach jedoch nach *Brühl's* Ansicht immerhin der Umstand, daß das Inkrement für diese dreifache Bindung nur etwa den vierten

1) B. 33, (1900), 3388
2) B. 28, (1885), 2859; B. 30, (1897), 162; B, 33, (1900), 1709

Teil der Werte für die Acetylenbindung betrug, sofern hier ein Vergleich überhaupt statthaft ist.

Eine Erklärung für diese Tatsache könnte sich aus unserer Erfahrung ergeben, daß einem Element in seinem gesättigteren Zustand niedrigere optische Konstanten zukommen, als in einer niedrigeren Oxydationsstufe. Dies möge wieder an den entsprechenden Äthylverbindungen dargetan werden.

Wird in dem Molekül des Äthylperoxydes eine dreifache Bindung zwischen zwei vierwertigen Sauerstoffatomen angenommen, so müßte sich für das Inkrement der Gruppe $-O_2-$ ein Betrag ergeben, der höher ist, als dem doppelten Werte eines Äthersauerstoffatomes entspricht. Die Größe dieser Exaltation könnte aber nicht gleich der vollen Erhöhung sein, die eine dreifache Bindung bewirkt, weil sie zum Teil durch eine Depression aufgehoben werden müßte, die durch die Erhöhung der Wertigkeit beider Sauerstoffatome verursacht wäre. Daß sich diese Depression und Exaltation nicht gerade aufheben, sondern daß vielmehr eine Erhöhung bestehen bleiben wird, ist deshalb zu erwarten, weil die Sauerstoffatome schon im zweiwertigen Zustand recht kleine optische Konstanten zeigen, die wahrscheinlich um einen kleineren Betrag vermindert werden, als einer dreifachen Bindung zukommt. Zwischen zwei Kohlenstoffatomen zeigt diese den Wert $M_D=2.4$, der natürlich nicht als Vergleichswert direkt dienen, sondern nur zur ungefähren Andeutung der Größenordnung angeführt werden kann.

Das Äthylperoxyd wurde in völlig reinem Zustand hergestellt; die refraktometrische Untersuchung erforderte aber, da die Substanz explosionsartig zerfallen kann, größte Vorsicht. Immerhin konnte sie dreimal ohne Störung durchgeführt werden. Andererseits wurde Diäthyläther sehr sorgfältig gereinigt und ebenfalls optisch untersucht, um die molekulare Refraktion und Dispersion für ein Äthersauerstoffatom im Diäthyläther genau zu bestimmen. Nach Subtraktion der auf die Äthylgruppen entfallenden Werte erhielt man folgende Zahlen:

Sauerstoff	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
—O—	1.755	1.760	1.772	1.778	0.017	0.023
$—O_2—$	3.952	3.975	4.014	4.060	0.062	0.108

Wenn man die Werte für zwei Äthersauerstoffatome:

2—O—	3.510	3.520	3.544	3.556	0 034	0.046

von den für die Gruppe $—O_2—$ angegebenen Zahlen abzieht, so findet man für diese Gruppe eine Exaltation von:

$E—O_2—$	0 442	0.455	0.470	0.504	0.028	0.062

Ganz ähnliche Werte erhält man, wenn man von den von *Brühl*[1] angegebenen Werten für die molekulare Refraktion und Dispersion des Wasserstoffsuperoxydes die Zahlen abzieht, die zwei Hydroxylgruppen entsprechen, nämlich:

Verbindung	$M\alpha$	M_D	$M\gamma - M\alpha$
H_2O_2	5.79	5.82	0.14
$(OH)_2$	5.23	5.25	0.09
Differenz	0.56	0.57	0.05

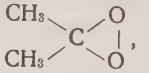
Diese Exaltationen könnte man deuten als das Inkrement einer dreifachen Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen. Daß sie mit dem Inkrement für die Acetylenbindung nicht übereinstimmen, läßt sich einmal dadurch erklären, daß Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen untereinander oder zwischen Kohlenstoffatomen und den Atomen anderer Elemente nicht mit Bindungen verglichen werden können, bei denen überhaupt kein Kohlenstoffatom beteiligt ist, besonders deshalb, weil das Auftreten mehrfacher Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen nicht mit einer Wertigkeitsänderung dieser Atome verbunden ist. Außerdem würde aber, wie bereits oben erwähnt, die Erhöhung der Wertigkeit der beiden Sauerstoffatome, die bei der Annahme einer mehrfachen Bindung eintreten müßte, die Werte für diese mehrfache Bindung her-

1) l. c.

abdrücken. Die erhaltenen Zahlen waren daher aufzufassen als das Inkrement einer mehrfachen Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen, jedoch in dem Sinne, daß sie eine Differenz darstellen, die enstanden ist aus dem Zusammenwirken einer durch die mehrfache Bindung bewirkten Exaltation und einer in der Valenzerhöhung begründeten Depression.

Jedenfalls spricht die gute Übereinstimmung der Werte für das Inkrement der Bindung zwischen zwei Sauerstoffatomen, berechnet aus dem Wasserstoffsuperoxyd einerseits, und aus dem Äthylperoxyd andererseits dafür, daß man beiden Verbindungen besonders auch mit Rücksicht auf ihr ähnliches chemisches Verhalten die gleiche Konstitution der Sauerstoffgruppe zusprechen muß.

Auch für die Formulierung des Acetonsuperoxydes kommen ähnliche Erwägungen in Betracht. Die Formel



die einen Dreiring aus Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen zeigt, hat man aufgegeben, nachdem *Baeyer* und *Villiger*[1] nachgewiesen haben, daß das Acetonsuperoxyd in monomolekularer Form gar nicht besteht, sondern bimolekular ist. Zur Bildung einer dreiringartigen Bindung zweier Stauerstoffatome mit einem dritten Element, die bei den Schwefelverbindungen schon als wenig wahrscheinlich bezeichnet wurde, scheint daher sehr wenig Neigung zu bestehen und man muß annehmen, daß die Superoxydbindung immer noch beständiger ist, als die Dreiringbindung, beziehungsweise daß diese bestrebt ist, sich unter Polymerisation aufzulösen, selbst dann, wenn dieser Vorgang zur Bildung einer stark endothermen Verbindung führt; denn eine solche liegt in dem bimolekularen Acetonsuperoxyd vor, das nach zahlreichen Angaben in der Literatur schon bei Einwirkung von Stoß und Schlag explodiert.

Es sei noch erwähnt, daß *Wolffenstein*[2] eine trimolekulare Form des Acetonsuperoxydes festgestellt hat, die in ihren Eigenschaften kaum von der bimolekularen Form abweicht.

1) B. 32, (1899), 3632; B. 33, (1900), 858.
2) B. 28, (1895), 2267.

Zusammenfassung.

Die optischen Inkremente für folgende Atome und Atomgruppen sind neu bestimmt worden:

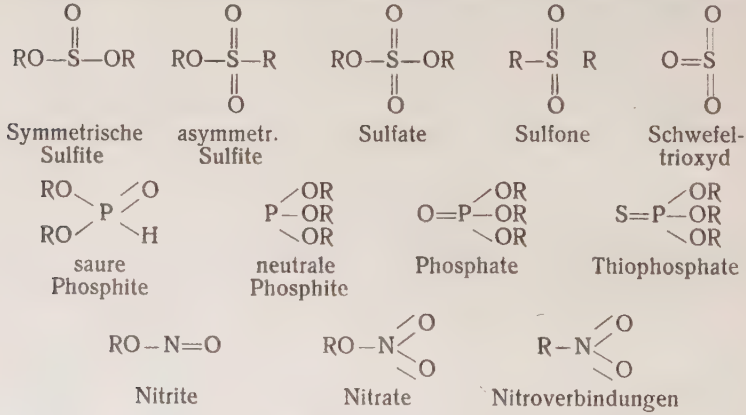
Atome.

Atome	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
c— S^2 —c	7.73	7.80	0.22	0.37
c— S^4 —c	6.95	6 98	0.14	0.25
c— S^6 —c	5.35	5.34	—0.02	0.02
n — O —c	2 30	2.31	—	0.05
c— O —c	1.75	1.76	0.02	0.02
s— O —c	1.25	1.25	0.00	—0.01
p— O —c	0.75	0.77	—0.01	—0.02
O =c	1.61	1.63	0.06	0.08

Atomgruppen.

Atomgruppe	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
c— SO —c	8.53	8.59	0.21	0.34
c— SO_2 —c	8.58	8.61	0.10	0.17
c— O . SO_2 —c	9.78	9.81	0.11	0.19
c— O . SO . O —c	11.08	11.13	0.18	0.30
c— O . SO_2 . O —c	11.07	11.10	0.10	0.18
c — PO_3 $\begin{matrix}-c\\-c\end{matrix}$	11.87	11.96	0.28	0.47
c— O : PO_3 $\begin{matrix}-c\\-c\end{matrix}$	10.64	10.68	0.10	0.17
c— S : PO_3 $\begin{matrix}-c\\-c\end{matrix}$	17.20	17.31	0.40	0.65
c — O : PO_2 $\begin{matrix}-h\\-c\end{matrix}$	9.89	9.91	0.10	0.19
O : N . O —c	7.21	7.26	0.21	0.34
c— O : O —c	3.95	3.98	0.06	0.11

Es hat sich gezeigt, daß beim Schwefel, Phosphor, Stickstoff und Sauerstoff der Grad seiner Valenzbeanspruchung in der molekularen Refraktion und Dispersion in der Weise zum Ausdruck kommt, daß die weniger gesättigte, energiereichere Wertigkeitsstufe höhere Werte für diese optischen Konstanten aufweist, als die höchste Oxydationsstufe. Die Erkenntnis dieser Gesetzmäßigkeit gestattete bei den *Sulfaten,* den *symmetrischen* und *asymmetrischen Sulfiten,* den *Sulfonen* und dem *flüssigen Schwefeltrioxyd,* ferner bei den *Phosphaten,* den *sekundären* und *tertiären Phosphiten* und den *Thiophosphaten,* schließlich auch bei den *Nitriten, Nitraten* und *Nitroverbindungen* Schlüsse auf die Konstitution zu ziehen, nach denen für diese Verbindungen folgende Strukturformeln als die wahrscheinlichsten zu bezeichnen sind:



Ob bei dem Äthylperoxyd, und demgemäß auch bei dem Wasserstoffsuperoxyd die Exaltation gegenüber den errechneten Werten die Annahme einer dreifachen Bindung und somit der Formel HO≡OH, beziehungsweise $C_2H_5.O{\equiv}O.C_2H_5$ rechtfertigen, oder ob sie sich aus anderen Ursachen herleitet, läßt sich bei der geringen Zahl der Beobachtungen und der Beschaffenheit der hierfür in Betracht kommenden Verbindungen nicht sicher entscheiden. Jedenfalls konnte festgestellt werden, daß der O_2-Gruppe in beiden Superoxyden die gleiche Konstitution zukommt.

Experimenteller Teil.

Allgemeines.

Bei der Darstellung der Präparate wurde besonders absolute Reinheit der im Refraktometer zu untersuchenden Proben angestrebt. Meist wurde diese dadurch erreicht, daß eine verhältnismäßig große Menge des Rohproduktes so oft im Vakuum sorgfältig fraktioniert wurde, bis eine Reihe aufeinanderfolgender Fraktionen sich als optisch völlig konstant erwies. Die bei Zimmertemperatur festen Verbindungen wurden mehrfach umkrystallisiert und zur Enfernung okkludierten Lösungsmittels im Vakuum geschmolzen. Jede Verbindung wurde mehrmals hergestellt und aus einer Anzahl der sichersten Bestimmungen das Mittel genommen. Die so erhaltenen Werte dürfen als sehr genau gelten, weshalb stets auch die dritte Dezimalstelle angegeben wurde.

Die Siedepunkte wurden mit einem geeichten Thermometer bestimmt. Die Dichtebestimmung sämtlicher bei Zimmertemperatur flüssigen Substanzen wurde mit dem selben Pyknometer ausgeführt, welches wiederholt nachgeeicht wurde, ohne daß sich jedoch jemals eine Änderung der Konstante ergeben hätte. Wie üblich, wurden die Dichten auf den luftleeren Raum bezogen.

Für die Messung der Brechungswinkel wurde ein Refraktometer der Firma Carl Zeiß benutzt. Die Berechnung der Molekularrefraktion erfolgte nach der *Lorenz-Lorentz*'schen Formel unter Zuhilfenahme der in dem „Refraktometrischen Hilfsbuch" von Roth-Eisenlohr (1911) enthaltenen Tabellen. Die Werte für die Alkylgruppen wurden den „Tabellen zur Berechnung der theoretischen Molrefraktionen organischer

Verbindungen“ von *v. Auwers* und *Boennecke* (1914) entnommen. Beobachtet wurden die Linien Hα (λ=656$\mu\mu$), He (λ=588$\mu\mu$), Hβ (λ=486$\mu\mu$) und Hγ (λ=434$\mu\mu$).

Sämtliche Verbindungen wurden in reinem Zustand, also nicht in Lösung, optisch untersucht.

Die Sulfone sind bei Zimmertemperatur fest, daher mußte ihre Untersuchung bei höheren Temperaturen bis zu 111° erfolgen. Wenn auch die Molekularrefraktion von der Beobachtungstemperatur in ziemlich weiten Grenzen unabhängig ist, so würde ein Temperaturunterschied von 50° und mehr in die Beobachtungen doch schon einen merklichen Fehler einschleppen. Diesem Umstande wurde durch Anwendung von Korrekturwerten Rechnung getragen, die in folgender Weise ermittelt wurden:

Für das bei 29.5° schmelzende Propylsulfon wurde die Molekularrefraktion bei 100° und bei 58° bestimmt und aus den so gewonnenen Zahlen wurden die Werte für 20° extrapoliert. Unter Berücksichtigung der Molekulargewichte und der Dichten wurden dann die Werte für die beiden anderen Sulfone ebenfalls für 20° berechnet. Auf die Molekulardispersion hat der Temperaturunterschied keinen messbaren Einfluß.

Propylsulfon bei 100°	$M_\alpha = 38.567$;	$M_{He} = 38.723$
„ „ 58°	$M_\alpha = 38.502$;	$M_{He} = 38.663$
Differenz:	$M_\alpha = 0.065$;	$M_{He} = 0.060$

Mittel für alle Linien = 0.063 für 100 — 58 = 42°. Dann ergibt sich die Korrektur für die jeweiligen Temperaturunterschiede beim Propylsulfon wie folgt:

Korrektur für 42°	= —0.063
„ „ 80°	= —0.120
„ „ 38°	= —0.054

Diesen Zahlen entsprechend ergeben sich für die drei Sulfone folgende Korrekturwerte:

Verbindung	Beob.-Temp. t^{0}	Temp.-Untersch. $t^{0}-20^{0}$	Korrektur für $t^{0}-20^{0}$
Methylsulfon	111	91	−0.085
Äthylsulfon	100	80	−0.098
Propylsulfon	100	80	−0.120
Propylsulfon	58	38	−0.054

Diese Korrekturen wurden bei den Messungen sofort in Rechnung gezogen; die so erhaltenen Werte sind also direkt mit jenen der anderen, bei Zimmertemperatur flüssigen Präparate, die bei Temperaturen nahe um 20° untersucht wurden, vergleichbar.

Dimethylsulfid.

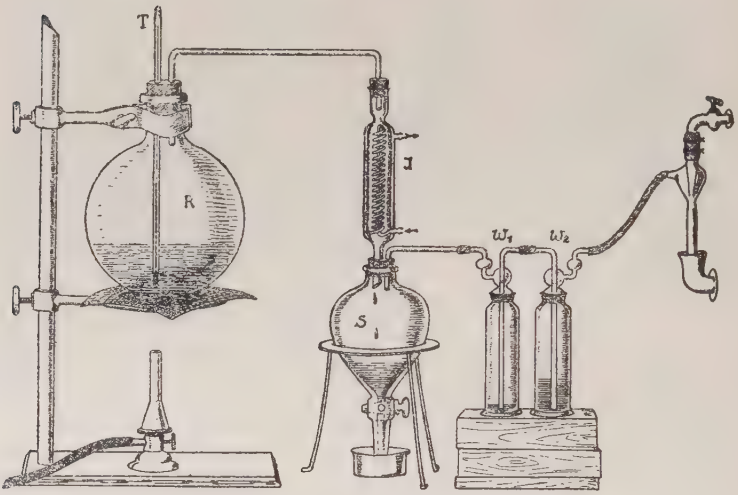
Dieses Sulfid wurde im Wesentlichen nach der bekannten Vorschrift von *Klason*[1] durch Destillation eines Gemisches von methylsulfosaurem Natrium mit Kaliumsulfid-Lösung dargestellt. Das unangenehme Überschäumen der Flüssigkeit, vor Allem aber die Belästigung der Umgebung durch die geringste Menge der äußerst widerlich riechenden Dämpfe des unreinen Sulfids, wurden durch eine Apparatur vermieden, deren Beschreibung wegen ihrer Verwendbarkeit bei ähnlichen Reaktionen gerechtfertigt erscheint.

Das ungefähr 1 Liter betragende Reaktionsgemisch wird in einen Rundkolben aus Jenaer Glas von 3 Liter Inhalt gebracht (Fig. 1, R), welcher durch einen Stopfen mit doppelter Bohrung verschlossen ist. In diesem befindet sich einerseits ein Thermometer T, dessen Kugel in die Lösung eintaucht, andererseits führt aus ihm ein Rohr in einen Intensivkühler neuer Form I, der mittels eines doppeltdurchbohrten Korken in einen Scheidetrichter S von 1 Liter Inhalt mündet. Aus der anderen Bohrung führt aus demselben ein Rohr, an welches mittels eines kurzen Gummischlauches zwei Waschflaschen W_1 und W_2 geschaltet sind. Diese enthalten im Ganzen 30 ccm konzentrierte Salpetersäure und sind in solcher Weise mit einander verbunden, daß die Säure von einer in die andere steigen, dagegen nicht in die Apparatur gelangen

1) B. 20. II, (1887), 3412.

kann. Von der zweiten Waschflasche führt ein Kühlerschlauch zu einer Wasserstrahlpumpe.

Fig. 1.



Apparatur zur Sulfiddarstellung.

Ist das Reaktionsgemisch eingebracht und die Apparatur gut dicht, so wird die Saugpumpe so weit angestellt, daß der Schlauch eben plattgedrückt erscheint, sodann wird der Kolben mit einer leuchtenden Flamme sehr langsam erwärmt. Die Reaktion beginnt bei 28° und verläuft binnen weniger Minuten unter einiger Wärmeentwicklung und sehr heftigem Schäumen der Masse. Sowie sich die ersten Schaumblasen zeigen, wird die Flamme entfernt, worauf die Reaktion von selbst zu Ende verläuft. Sobald der Schaum den oberen Teil des Kolbens erreicht hat, wird sein weiteres Steigen durch langsames Abstellen der Saugpumpe verhindert. Infolge des Unterdruckes in der ganzen Apparatur kann kein Gas nach außen entweichen, sondern muß die Salpetersäure passieren, wo es zu Sulfoxyd oxydiert wird. Im Winter müssen die Waschflaschen in Wasser von 25—30° gestellt werden; durch den Kühler muß im Sommer Eiswasser geleitet werden.

Man beobachtete, daß durch die gebräuchlichen Schraubenkühler bei raschem Durchströmen der Dämpfe niedrig siedender Substanzen längs der Mittelachse eine unkondensierte Dampfsäule hindurchgeht. Es wurde deshalb ein Kühler konstruiert, wie ihn Fig. 2 zeigt. Das Kühlwasser tritt bei A durch beide Mäntel ein, steigt in einer zentrisch gelegenen Röhre B nach oben, fließt durch eine im Dampfraum freistehende Spirale C nach unten, tritt bei D in den Doppelmantel, füllt diesen bis oben und tritt bei E wieder aus. Die zu kühlenden Dämpfe kommen mit drei Kühlflächen in Berührung, deren Oberfläche ziemlich groß ist, geraten in wirbelnde Bewegung und werden daher völlig an die kalten Glasteile getrieben. Dieser Kühler leistet so viel, wie ein Kugelkühler mit zehn Kugeln, kostet nicht mehr, wie dieser, ist dabei aber so kompendiös, daß er fast niemals eingeklammert werden muß. Der ganze Kühler hat eine Länge von 28 cm, einen Durchmesser von 3,5 cm bei einer Länge des Kühlraumes von 16 cm ; das Abflußrohr muß mindestens 1,5 cm weit sein, um den Rückfluß großer Mengen kondensierter Flüssigkeit zu gestatten. Sein Hauptvorteil liegt in seiner Verwendbarkeit als Rückflußkühler, wofür ein Schlangenkühler ungeeignet ist. Die Apparatur für die Grignard'sche Reaktion wird mit diesem Kühler ganz bedeutend handlicher.

Fig. 2.

Intensivkühler

Die Reaktion ist beendigt und alles Sulfid ist übergetrieben, sobald das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 50° erreicht hat. Der Kolbeninhalt riecht dann nicht mehr unerträglich und kann ohne Bedenken weggegossen werden. In dem Scheidetrichter wird das Sulfid mit Wasser ausgeschüttelt; die Abwässer werden in eine geräumige Flasche abgelassen, in welcher sich 200 ccm Wasser und 30 - 40 g Kaliumpermanganat befinden, wodurch das Sulfid sehr rasch zu Sulfon oxydiert wird.

Das Präparat wurde dreimal neu hergestellt und nach seiner Trocknung über Chorcalcium mehrmals destilliert, wo-

bei im Ganzen fünf Proben aus den konstanten Fraktionen entnommen und im Refraktometer untersucht wurden. Davon wurde ein Teil nach *Finckh*[1] im Bombenrohr mit Kupferpulver erhitzt, wobei zwar der unangenehme Geruch an Intensität verlor, die Refraktion jedoch keine Änderung erfuhr (Präp. No. 5).

Die nachstehende Anordnung des Beobachtungsmaterials, die für alle folgenden Präparate in gleicher Weise beibehalten werden soll, bringt in der Titelzeile den Namen der Verbindung, die Summenformel, das Molekulargewicht, den Siedepunkt (gegebenenfalls den Schmelzpunkt) und die auf den leeren Raum bezogene Dichte bei 20° im Mittel aus den jeweiligen Beobachtungen. Die dann folgende Tabelle enthält die Nummer des Präparates, die Beobachtungstemperatur, die Dichte bei der Beobachtungstemperatur, die Dichte bei 20° und die vier Indices. Die zweite Tabelle bringt eine Wiederholung der Nummern, die Molekularrefraktion und die Molekulardispersion. Die letzte Zeile enthält dann die Mittelwerte dieser Konstanten.

Dimethylsulfid, C_2H_6S, M=62.12, Kp_{758}—37.2°, d_4^{20} =0.8449.

No.	t^0	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
1	17.3	0.8459	0.8437	1.43305	1.43605	1.44358	1.44989
2	16.8	0.8469	0.8443	1.43365	1.43675	1.44398	1.45039
3	16.8	0.8490	0.8464	1.43405	1.43715	1.44438	1.45079
4	16 9	0.8480	0.8455	1.43447	1.43755	1.44478	1.45108
5	16.8	0.8470	0.8444	1.43365	1.43675	1.44398	1.45039

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
1	19.088	19.203	19.491	19.731	0.403	0.643
2	19.088	19.207	19.483	19.726	0.395	0.638
3	19.057	19.175	19.450	19 693	0.393	0.636
4	19.095	19.213	19.488	19.727	0.393	0.632
5	19.086	19.2C5	19.481	19.724	0.395	0.638
Mittel	19.083	19.201	19.479	19.720	0.396	0.637
Daraus ergibt sich für das Schwefelatom —S— das Inkrement	7.703	7.766	7.911	8.054	0.208	0.351

1) B. 27 II, (1894), 1240.

Diäthylsulfid.

Dieses Sulfid wurde ebenfalls nach *Klason* [1] in ganz analoger Weise hergestellt, wie das Dimethylsufid. Eiswasserkühlung ist nicht nötig. Alles Sulfid war übergetrieben, als das Thermometer 105° anzeigte. Das Präparat wurde dreimal neu hergestellt, mehrmals sorgfältig bei normalem Druck destilliert und vier Proben davon optisch untersucht.

6 g des Sulfides wurden der konstanten Fraktion entnommen und im Bombenrohr mit Kupferpulver erhitzt, wobei der knoblauchartige Geruch fast ganz verschwand; die Refraktion änderte sich jedoch nicht merklich (Präp. No. 9).[2]

Diäthylsulfid. $C_4H_{10}S$, M=90.15, Kp_{760}=91.9°, d_4^{20}=0.8378.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
6	16.8	0.8404	0.8378	1.44082	1.44368	1.45065	1.45682
7	16.9	0.8404	0.8379	1.44072	1.44368	1.45065	1.45672
8	16.8	0.8402	0.8376	1.44042	1.44348	1.45045	1.45632
9	16.8	0.8404	0.8378	1.44072	1.44368	1.45065	1.45672

No.	Mα	M_{He}	Mβ	Mγ	Mβ—Mα	Mγ—Mα
6	28.317	28.476	28.864	29.205	0.547	0.888
7	28.311	28.476	28.864	29.200	0.553	0.889
8	28.302	28.472	28.860	29.185	0.558	0.883
9	28.311	28.476	28.864	29.200	0.553	0.889
Mittel	28.310	28.475	28.863	29.198	0.553	0.888
Daraus ergibt sich für das Schwefelatom —S— das Inkrement	7.734	7.804	7.959	8.112	0.225	0.378

Das Diäthylsulfid wurde von *Brühl* [3] und von *Nasini* [4] optisch untersucht. *Price* und *Twiss* [5] berechnen hieraus die Molekular-Refraktion und -Dispersion wie folgt:

1) B. 20 II, (1887), 3413.
2) l. c.
3) Z. Ph. Ch. 22, (1897) 388.
4) B. 15 II, (1882), 2878.
5) J. Chem. Soc. 101 II, (1912), 1259.

$M\alpha$	M_D	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$	Autor
28.40	28.56	0 55	—	*Brühl*
28.37	28.53	0.54	0 87	*Nasini*

Die Molekularrefraktion wurde von uns merklich niedriger gefunden.

Delepine[1] berechnet nach *Nasini* das Inkrement für Sulfidschwefel und findet $M_D = 7.78$, welcher Wert dem von uns gefundenen sehr nahe kommt.

Di-n-Propylsulfid.

Auch dieses Sulfid ließ sich in ganz analoger Weise, wie die vorigen, ohne Schwierigkeiten darstellen. In ein mit Eiswasser gekühltes Gemisch aus 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 250 ccm rauchender Schwefelsäure von 12% Anhydridgehalt ließ man tropfenweise 500 ccm absoluten Propylalkohol zufließen, welche Operation wegen der Vermeidung jeder Erwärmung 6 Stunden dauert. Hierauf wurde mit Eis auf das doppelte Volumen verdünnt und durch Einwerfen fester Soda neutralisiert, wozu ungefähr 1800 g nötig sind. Die schwach alkalische Lösung wurde zweimal konzentriert, wobei sich große Mengen Glaubersalz ausschieden, die entfernt wurden. Die entstandene Lösung von propylsulfosaurem Natrium wurde dann weiter mit 500 g Kaliumsulfidlösung behandelt, wie beim Methylsulfid angegeben ist.

Obwohl das Propylsulfid erst bei 142° siedet, trat die Reaktion bei 100° ein und verlief bei genügender Wärmezufuhr vollständig; das Präparat ging reichlich mit dem Wasserdampf des siedenden Reaktionsgemisches über. Die Reaktion war beendet und alles Sulfid war übergetrieben, sobald der Kolbeninhalt bis auf ein Drittel eingedampft war. Diese Darstellungsweise ist bequemer und billiger, als die von *Cahours*[2] und von *Winssinger*[3] angegebene, die es

1) A. Ch. Phys. 8, 25, (1912), 562.
2) J. 1873, 516; (Jahresb. über d. Fortschr. d. Chemie).
3) Bl. [2] 48, 109.

durch Einwirkung von Propylhalogenid auf alkoholische Kaliumsulfidlösung dargestellt haben.

Das Präparat wurde zweimal neu hergestellt, durch mehrmalige Destillation gereinigt und vier Proben optisch untersucht. Durch Erhitzen über Kupferpulver im Bombenrohr wurde der knoblauchartige Geruch bis auf kaum merkliche Spuren beseitigt. Das Sulfid roch dann angenehm, aber durchdringend ätherartig. Die Refraktion hatte sich hierbei nicht geändert (No 13).

Di-n-Propylsulfid, $C_6H_{14}S$, $M = 118.18$, $Kp_{745} = 140°$, $d_4^{20} = 0.8386$.

No.	$t°$	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
10	17.6	0.8405	0.8385	1.44636	1.44920	1.45593	1.46167
11	17.7	0.8407	0.8381	1.44636	1.44920	1.45593	1.46177
12	17.2	0.8413	0.8391	1.44666	1.44950	1.45624	1.46206
13	16.9	0.8411	0.8386	1.44676	1.44950	1.45634	1.46216

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
10	37.522	37.728	38.216	38.632	0.694	1.110
11	37.513	37.720	38.208	38.631	0.695	1.118
12	37.508	37.715	38.203	38.624	0.695	1.116
13	37.524	37.723	38.219	38.639	0.695	1.115
Mittel	37.517	37.722	38.212	38.632	0.695	1.115
Inkrement	7.746	7.815	7.972	8.126	0.226	0.380

Daraus ergibt sich für das Schwefelatom —S— das

Dimethylsulfoxyd.

Nach der Vorschrift von *Saytzeff*[1] gelang die Darstellung durch Oxydation des Dimethylsulfides mit konzentrierter Salpetersäure erst, als ganz reines Sulfid verwandt wurde. Das so erhaltene schwach gelbliche Öl ist aber noch nicht genügend rein; denn der Molekülbau dieses Sulfoxydes sowie der beiden nächsthöheren Homologen läßt

1) A. 144, 150.

keinen Grund einsehen für eine Gelbfärbung dieser Körperklasse. Auf Grund dieser Überlegung wurde die Substanz bei 0° zwei Stunden lang sich selbst überlassen, wobei sie krystallinisch erstarrte. Hierauf wurde sie in einer mit Eis gekühlten Reibschale mit einem Tropfen Alkohol verrieben, auf einem kalten Tonteller mit einem kalten Spatel rasch gut abgepreßt, in wenig absolutem Äther gelöst, filtriert und sofort in einen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure gebracht. Die gelbliche Verunreinigung erstarrt bei 0° nicht und wird also von dem Tonteller aufgesaugt. Es bleiben zwar nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation nur zwei Drittel der Substanz übrig, doch ist sie nun völlig rein und stellt in diesem Zustande bei Zimmertemperatur ein wasserhelles, farbloses Öl dar, das bei 0° kristallinisch erstarrt und scharf bei +8° schmilzt. Es färbt sich nach einigen Monaten, auch beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr, wieder schwach gelblich.

Dimethylsulfoxyd, C_2H_6OS, M = 78.12, Fp = 8°, d_4^{20} = 1.1014.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
14	19.7	1.1017	1.1014	1.47379	1.47699	1.48460	1.49128
15	16.0	1.1054	1.1014	1.47515	1.47835	1.48385	1.49261
16	16.0	1.1053	1.1013	1.47525	1.47845	1.48604	1.49281

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
14	19.920	20.035	20.308	20.547	0.388	0 627
15	19.902	20.017	20.285	20.525	0.383	0.623
16	19.908	20.023	20.293	20.534	0.385	0.626
Mittel	19.910	20.025	20.295	20.535	0.385	0.625

Daraus ergibt sich für die Gruppe —SO— das

Inkrement	8.530	8.590	8.727	8.869	0.197	0.339

Diäthylsulfoxyd.

Diese Verbindung wurde ebenfalls nach *Saytzeff*[1] durch Oxydation des ganz reinen Sulfides mittels konzentrierter Salpetersäure dargestellt, bei etwa 0° rasch auf einem kalten Tonteller mit einem kalten Spatel abgepreßt, in absolutem Äther gelöst, filtriert und im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Entfernung der grünlichgelben Verunreinigung gelang erst nach dreimaligem Abpressen, wobei die Hälfte der Ausbeute verloren ging. Das so erhaltene Produkt war nunmehr wasserhell und farblos, erstarrte bei 10—12° und schmolz scharf bei 15°.

Diäthylsulfoxyd, $C_4H_{10}OS$, M=106.15, Fp=15°, d_4^{20}=1.0107.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
17	16.9	1.0141	1.0113	1.46720	1.47011	1.47723	1.48315
18	16.9	1.0139	1.0111	1.46759	1.47051	1.47763	1.48363
19	16.7	1.0133	1.0103	1.46769	1.47050	1.47763	1.48373
20	16 8	1.0132	1.0103	1.46779	1.47059	1.47773	1.48373

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
17	29.055	29 211	29.589	29.903	0.534	0.848
18	29 081	29.237	29.615	29.933	0.534	0.852
19	29.104	29.254	29.633	29.956	0.529	0.852
20	29.112	29.261	29.640	29.960	0.528	0.848
Mittel	29.088	29.241	29.619	29.938	0.531	0.850
Inkrement	8.512	8.570	8.715	8.852	0.203	0.340

Daraus ergibt sich für die Gruppe —SO— das

Di-n-Propylsulfoxyd.

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von *Winssinger*[2], beziehungsweise in analoger Reaktion, wie die vorigen, durch Oxydation des sorgfältig fraktionierten Sulfids

1) A. 144, 153.
2) Bl. [2] 48, 110.

mit konzentrierter Salpetersäure dargestellt. Das stark gelb gefärbte Öl wurde durch wiederholtes Abpressen auf einem kalten Tonteller (bei etwa 0° und auch bei 10°) gereinigt. Dann wurde in absolutem Äther gelöst und weiter ganz ebenso verfahren, wie beim Methylsulfoxyd angegeben. Die Substanz wird zwar in wasserhellem, aber doch noch gelblich gefärbtem Zustande erhalten. Etwa 10 g wurden daraufhin fünfmal sorgfältig abgepreßt, sodaß nur noch 2 g reiner Substanz zurückblieben; diese war nunmehr völlig farblos. Die Molekularrefraktion wurde jedoch durch diese Operation nicht mehr geändert. Die so gereinigte Substanz erstarrte bei etwa 10° und schmolz scharf bei 18°; sie zeigt starke Unterkühlungserscheinungen.

Di-n-Propylsulfoxyd, $C_6H_{14}OS$, M = 134.18, Fp = 18°, $d_4^{20} = 0.9654$.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
21	25 8	0.9601	0 9650	1 46049	1.46341	1.47027	—
22	22.8	0.9630	0.9655	1.46217	1.46498	1.47184	1.47740
23	22.8	0.9630	0.9655	1.46207	1.46489	1.47174	1.47720

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
21	38.313	38.522	39.012	—	0.699	—
22	38.318	38.518	39.005	39.398	0.687	1.080
23	38.311	38 512	38.998	39.384	0.687	1.073
Mittel	34.314	38.517	39.005	39.391	0.691	1.077
Daraus ergibt sich für die Gruppe —SO— das Inkrement	8.543	8.610	8.765	8.885	0.222	0.342

Dimethylsulfon.

Dieses wurde nach der Vorschrift von *Beckmann*[1] durch Oxydation des Sulfids mit Kaliumpermanganatlösung dargestellt, mit der Vorsicht, daß das Reaktionsgemisch kräftigst

1) J. pr. Ch. [2] 17, 453.

turbiniert wurde, weil sich sonst die Tröpfchen des Sulfids mit einer Schichte Braunstein überziehen, wodurch eine weitere Einwirkung des Oxydationsmittels verhindert würde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol wurde das Präparat sehr rein erhalten in Gestalt langer, glänzender Nadeln, welche vor der optischen Untersuchung umgeschmolzen wurden, um etwaigen Krystallalkohol zu entfernen.

Die refraktometrische Untersuchung gestaltete sich wegen des hohen Schmelzpunktes des Sulfons, welches in mehrfachen Versuchen bei Vermeidung aller Störung nur bis 106° unterkühlt werden konnte, einigermaßen schwierig. Das Refraktometer wurde mit dem Dampf siedenden Toluols geheizt, wodurch eine konstante Temperatur von 111° erreicht wurde, da sich überhitzter Wasserdampf als ganz ungeeignet erwiesen hatte. Dagegen ließ sich dieser vorteilhaft zur Heizung des Thermostaten bei der Dichtebestimmung verwenden, weil hierbei eine Temperatur von 113–115° notwendig war, um ein Festwerden der Substanz beim Einlegen des Pyknometers zu vermeiden. Für die Dichten wurden jeweils Mittelwerte aus zwei Bestimmungen abgeleitet, da infolge des Schwankens der Temperatur im Thermostaten vielleicht unkontrollierbare Fehler entstehen könnten.

Es wurden zwei unabhängig von einander hergestellte Präparate untersucht, von denen das eine auch durch Destillation bei normalem Druck gereinigt war.

Um Werte zu erhalten, die sich mit den bei Zimmertemperatur ermittelten Zahlen der anderen Präparate vergleichen lassen, wurde eine Korrektur von —0.085 für die vier Strahlen gefunden, deren Berechnung Seite 44 behandelt ist.

Kanonnikoff[1] untersuchte dieses Sulfon in 2.46-prozentiger wässriger Lösung; aus seinen Messungen ergibt sich $M_D = 20.328$, woraus man für die Gruppe —SO_2— $M_D = 8.892$ erhält. Dieser in Lösung bestimmte Wert stimmt mit dem an der reinen Substanz beobachteten nicht genügend überein.

1) J. pr. Ch. 31, (1885), 343.

Dimethylsulfon, $C_2H_6SO_2$, M=94.12, Fp=109°, Kp_{750}=233.5°, d_4^{110}=1.1702

No	t°	d_4^t	d_4^{110}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
24	110.1	1.1695	1.1696	1.41134	1.41337	—	—
25	110.0	1.1709	1.1709	1.41063	1.41268	1.41740	1.42138

Da bei Präparat No 24 die Linien Hβ und Hγ nicht mehr beobachtet werden konnten, wurden die entsprechenden Werte für die molekulare Refraktion und Dispersion durch Extrapolation ermittelt, um richtige Mittelwerte ableiten zu können.

No	Mα	M_{He}	Mβ	Mγ	Mβ—Mα	Mγ—Mα
24	19.997	20.084	20.286	20.455	0.289	0.458
25	19.942	20.030	20.231	20.400	0.289	0.458

Diese für eine Temperatur von 110° geltenden Werte wurden durch Subtraktion der Korrektur = 0.085 auf 20° reduziert, und man erhielt für die Molekularrefraktion:

No.	Mα	M_{He}	Mβ	Mγ	Mβ—Mα	Mγ Mα
24	19.912	19.999	20.201	20.370	0.289	0.458
25	19.857	19.945	20.146	20.315	0.289	0.458
Mittel	19.885	19.972	20.174	20.343	0.289	0.458
Inkrement	8.505	8.537	8.606	8.677	0.101	0.172

Daraus ergibt sich für die Gruppe —SO_2— das

Die etwas größere Differenz zwischen beiden Bestimmungen ist durch die schwierige Beobachtung bei 110° bedingt.

Diäthylsulfon.

Dieses Präparat wurde nach der Vorschrift von *Beckmann*[1] durch Oxydation des Sulfids mit Kaliumpermanganatlösung hergestellt und mehrmals aus heißem Alkohol um-

1) J. pr. Ch. [2] 17, 452.

kristallisiert. Das so rein erhaltene Sulfon wurde vor der optischen Untersuchung im Vakuum umgeschmolzen. Das Refrakometer wurde mit Wasserdampf geheizt.

Diäthylsulfon, $C_4H_{10}SO_2$, M=122 15, Fp=72°, Kp_{755}=246°, d_4^{100}=1.0575.

No.	t°	d_4^t	d_4^{100}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
26	100.2	1.0567	1 0569	1.42016	1.42225	1.42737	1.43146
27	99.6	1.0579	1.0575	1.42006	1.42211	1.42712	1.43122
28	99.6	1.0579	1.0575	1.42006	1.42211	1.42712	1.43122

No.	Mα	M_{He}	Mβ	Mγ	Mβ—Mα	Mγ—Mα
26	29.165	29.293	29.604	29.852	0.439	0.687
27	29.125	29.251	29.555	29.803	0.430	0.678
28	29 125	29.251	29.555	29.803	0.430	0.678
Mittel	29.138	29.265	29.571	29.819	0.433	0.681

Diese Werte für die molekulare Refraktion und Dispersion sind aus den Zahlen für die jeweilige Beobachtungstemperatur durch Subtraktion der Korrektur 0.098 für alle vier Linien erhalten worden. Die so gefundenen Zahlen sind daher ohne weiteres mit den bei Zimmertemperatur ermittelten Werten der anderen Präparate vergleichbar.

Daraus ergibt sich für die Gruppe $—SO_2—$ das

Inkrement	8.562	8.594	8.667	8.733	0.105	0.171

Kanonnikoff[1] untersuchte dieses Sulfon in einer 4.24-prozentigen wässrigen Lösung; aus seinen Messungen ergibt sich $M_D = 29.21$, woraus man für die Gruppe $—SO_2— M_D = 8.54$ erhält. Dieser Wert differiert von dem obigen um 0.05.

Di-n-Propylsulfon.

Winssinger[2] oxydierte das Sulfoxyd mittels Permanganat; wie zu erwarten war, ließ sich auch das Sulfid in

1) J, pr. Ch. 31, (1885), 343.
2) Bl. [2] 48, 111.

gleicher Weise oxydieren, wie die niederen Homologen. Die aus Alkohol umkrystallisierten Schuppen schmolzen scharf bei 29.5° und bilden oberhalb dieser Temperatur ein wasserhelles Öl. Dieses Sulfon ist das Leichtlöslichste der drei Homologen, sowohl in Wasser, als auch in Alkohol. Eine Reinigung durch Destillation war nicht möglich, da sich Zersetzungserscheinungen zeigten. Vor der optischen Untersuchung wurde das Präparat im Vakuum umgeschmolzen. Das Refraktometer wurde mit Wasserdampf geheizt.

Di—n—Propylsulfon, $C_6H_{14}SO_2$, M=150 18, Fp=29.5°, d_4^{100}=0.9858, d_4^{50}=1.0278.

No.	t°	d_4^t	d_4^{100}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
29	100.2	0.9856	0.9858	1.42006	1.42205	1.42727	—
30	100.1	0.9857	0.9858	1.42016	1.42205	1.42727	1.43165
			d_4^{50}				
31	57.7	1.0210	1.0279	1.43649	1.43859	1.44386	1.44836
32	57.4	1.0211	1.0278	1.43669	1.43879	1.44416	1.44846

Zur Reduktion der bei höheren Temperaturen gewonnenen Werte für die Molekularrefraktion auf 20° wurde von den aus den Indices berechneten Zahlen bei den Präparaten No. 29 und 30 die Korrektur 0.120, bei den Präparaten No. 31 und 32 die Korrektur 0.054 in Abzug gebracht, deren Berechnung an anderem Orte (Seite 44) angegeben wurde; die so erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und können ohne Weiteres mit den bei Zimmertemperatur gewonnenen Beobachtungen der anderen Präparate verglichen werden.

No.	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
29	38.445	36.605	39.024	—	0.579	—
30	38.449	38.602	39 019	39.362	0.570	0.913
31	38.443	38.603	39.007	39 350	0.564	0.907
32	38.454	38.615	39.026	39.353	0 572	0.899
Mittel	38.448	38 606	39 019	39.355	0.571	0.907

Daraus ergibt sich für die Gruppe $—SO_2—$ das

Inkrement	8.677	8.699	8.779	8 849	0.102	0.172

Unsymmetrisches Methylsulfit.

(Methansulfonsäuremethylester).

Die Darstellungsweise von *Arbusoff* und *Pischtschimuka*[1] aus Dimethylsulfit und Jodmethyl läßt keinen eindeutigen Schluß auf die Konstitution des Reaktionsproduktes zu. Dagegen macht die Bildung aus dem Sibersulfit, wie sie von *Kurbatoff* für die analoge Äthylverbindung (s. dort) angegeben wurde, den unsymmetrischen Bau des Esters sehr wahrscheinlich. Jodmethyl wurde durch Schütteln mit Jod von Spuren Phosphors befreit, mit der gleichen Menge absoluten Äthers verdünnt und in einem mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Rundkolben über die äquivalente Menge Silbersulfit gegossen. Dieses Gemisch blieb 12 Stunden vor Licht geschützt stehen, wurde dann mit ungefähr der gleichen Menge absoluten Äthers verdünnt und 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Hierauf wurde von dem rein gelben Silberjodid abfiltriert, der Äther unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes abdestilliert und der Ester sowohl bei normalem Druck, als auch im Vakuum rektifiziert. Das so erhaltene Produkt war sehr rein und frei von Schwefeldioxyd.

Unsymmetrisches Methylsulfit $C_2H_6SO_3$, M=110.12, Kp_{750}=203°, Kp_{18}=110°, d_4^{20}=1.2943.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
33	17.2	1.2979	1.2945	1.41138	1.41327	1.41776	1.42142
34	16.2	1.2985	1.2943	1.41248	1.41437	1.41883	1.42266
35	16.2	1.2988	1.2942	1.41228	1.41417	1.41863	1.42248

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
33	21.084	21.169	21.371	21.535	0.287	0.451
34	21.124	21.208	21.409	21.580	0.285	0.456
35	21.110	21.195	21.396	21.568	0.286	0.458
Mittel	21.106	21.191	21.392	21.561	0.286	0.455
Inkrement	9.726	9.756	9.824	9.895	0.098	0.169

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO_2— das

1) C. 1909, II, 685.

Unsymmetrisches Äthylsulfit.
(Äthansulfonsäureäthylester).

Nach der Vorschrift von *Kurbatoff*[1] ließ man Jodäthyl auf Silbersulfit einwirken. Spuren von Phosphor bewirken Reduktion des gebildeten Silberjodids, wodurch das Reaktionsprodukt unter Freiwerden von Schwefeldioxyd Zersetzung erleidet. Das Jodäthyl wurde deshalb vorher mit etwas Jod geschüttelt, destilliert und ergab so gereinigt reines, hellgelbes Silberjodid.

Unsymmetrisches Äthylsulfit, $C_4H_{10}SO_3$, M=138.15, $Kp_{745}=207°$, $d_4^{20}=1.1508$.

No.	t^0	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
36	16.0	1.1549	1.1509	1.42104	1.42298	1.42808	1.43244
37	15.9	1.1547	1.1506	1.42125	1.42318	1.42828	1.43253
38	15.8	1.1551	1.1509	1.42093	1.42278	1.42788	1.43225

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
36	30.337	30.460	30.781	31.054	0.444	0.717
37	30.356	30.478	30.799	31.065	0.443	0.709
38	30.325	30.442	30.763	31.037	0.438	0.712
Mittel	30.339	30.460	30.781	31.052	0.442	0.713
Inkrement	9.763	9.789	9.877	9.966	0.114	0.203

Daraus ergibt sich für die Gruppe $-O-SO_2$ das

Nasini[2] bestimmte die optischen Konstanten dieses Esters; aus seinen Beobachtungen wurden die folgenden Zahlen berechnet: $M\alpha=30.359$, $M_D=30.502$, $M\beta=30.796$, $M\beta-M\alpha=0.437$; daraus ergibt sich für die Gruppe $-O-OS_2-$ das Inkrement: $M\alpha=9.783$, $M_D=9.831$, $M\beta=9.892$, $M\beta-M\alpha=0.109$.

Diese Zahlen stimmen mit den von uns bestimmten sehr nahe überein.

1) A. 173, (1874), 7.
2) B. 15, 2884.

Unsymmetrisches n-Propylsulfit.

(n-Propansulfonsäure-n-Propylester).

In der Literatur finden sich keine Angaben über diese Verbindung. Die Bildung aus Jodpropyl und Silbersulfit gelang bei den ersten Versuchen nicht, bis sich herausstellte, daß das wiederholt destillierte Jodpropyl immer noch so große Mengen Phosphor gelöst enthielt, daß Reduktion des Silberjodids und Zersetzung des Reaktionsproduktes unter deutlich wahrnehmbarer Entwicklung von Schwefeldioxyd erfolgte. Das Jodpropyl wurde daher mit einer ausreichenden Menge reinen Jodes wiederholt geschüttelt, bis keine Entfärbung mehr eintrat, darauf destilliert und das überschüssige Jod mit einem Tropfen Quecksilber nicht vollständig entfernt.

2 Mol Jodpropyl wurden hierauf mit dem gleichen Gewichte absoluten Äthers verdünnt, in einem Rundkolben mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr mit 1 Mol absolut trockenen Silbersulfits zusammengebracht und mehrmals kräftig geschüttelt. Hierauf blieb das Reaktionsgemisch zwei Tage lichtgeschützt stehen; dann wurde zehn Stunden unter Rückfluß gekocht. Das gebildete rein gelbe Silberjodid wurde nunmehr abfiltriert, mit absolutem Äther gewaschen und von dem Filtrat der Äther im Vakuum ohne Wärmezufuhr abdestilliert. Das so erhaltene Rohprodukt war frei von Schwefeldioxyd und wurde im Vakuum rektifiziert. Unter normalem Druck siedet der Ester unter geringer Zersetzung.

87 g Jodpropyl und 75 g Silbersulfit lieferten 18 g des völlig reinen Esters, das sind 44% der Theorie.

Unsymmetrisches n-Propylsulfit, $C_6H_{14}SO_3$, M = 166.18, $Kp_{745} = 229°$, $d_4^{20} = 1.0715$, $Kp_{12} = 117°$.

No.	t^0	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
39	15.5	1.0761	1.0716	1.42659	1.42870	1.43382	—
40	15.6	1.0759	1.0715	1.42649	1.42870	1.43372	1.43802

No.	Mα	M_{He}	Mβ	Mγ	Mβ—Mα	Mγ—Mα
39	39.617	39.788	40.202	—	0.585	—
40	39.616	39.795	40.201	40.548	0.585	0.932
Mittel	39.616	39.792	40.201	40.548	0.585	0.932
Inkrement	9.845	9.885	9.961	10.042	0.116	0.197

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO_2— das

Die Verbrennung dieser neuen Verbindung im Bleichromatrohr, sowie die Schwefelbestimmung nach Carius, ergab folgende Zahlen:

0.1556 g Substanz lieferten 0.1190 g Wasser
und 0.2465 g Kohlendioxyd;
0.2113 g Substanz lieferten 0.2988 g Baryumsulfat.
Gefunden: C = 43.22%, H = 8.56%, S = 19.42%;
Berechnet: C = 43.33%, H = 8.49%, S = 19.30%.

Die Substanz entspricht also der Formel $C_6H_{14}SO_3$ und lag offenbar in ganz reinem Zustand vor.

Symmetrisches Dimethylsulfit.

Dieser Ester wurde nach den Angaben von *Arbusoff*[1] durch Einwirkung von Thionylchlorid auf absoluten Methylalkohol nach vorheriger Destillation der beiden Agentien in guter Ausbeute erhalten, wenn der Zutritt von Feuchtigkeit bei allen Operationen durch Anwendung eines Chlorcalciumrohres vermieden wurde. Dieser Ester sowie die beiden höheren Homologen sind weniger beständig, als die entsprechenden unsymmetrischen Isomeren.

Zur optischen Untersuchung wurde die Substanz sowohl bei normalem Druck, als auch im Vakuum fraktioniert, bis die Molekularrefraktion beider Produkte keinen Unterschied mehr zeigte.

1) C. 1909, II, 684.

Symmetrisches Dimethylsulfit, $C_2H_6SO_3$, M = 110.12, $d_4^{20} = 1.2129$, $Kp_{755} = 121.5°$, $Kp_{12} = 26°$.

(Die in den Annalen 110, 220 angegebene Dichte $d_{4.1}^{16.2} = 1.0456$ ist jedenfalls ein Druckfehler)

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
41	13.0	1.2200	1.2123	1 40928	1.41157	1.41696	1.42140
42	14.6	1 2191	1.2132	1.40876	1.41087	1.41629	1.42082
43	15.2	1.2183	1.2131	1.40796	1.41018	1.41551	1.41997

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
41	22.328	22.439	22 697	22.908	0.369	0.580
42	22.320	22.421	22.682	22.898	0.362	0.578
43	22 296	22.403	22.659	22.872	0.363	0.576
Mittel	22.315	22.421	22.679	22.893	0.364	0.578
Inkrement	10.935	10.986	11.111	11.227	0.176	0.292

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO—O— das

Symmetrisches Diäthylsulfit.

Nach den Angaben von *Carius*[1] und *Arbusoff*[2] ließ man Thionylchlorid auf absoluten Alkohol einwirken, wobei beide Agentien frisch destilliert waren und der Zutritt von Feuchtigkeit durch Anwendung eines Calciumchloridrohres verhindert wurde. Wiederholte Destillation unter normalem Druck und auch im Vakuum lieferten reine Produkte, die sich in ihrem optischen Verhalten nicht mehr unterschieden.

Symmetrisches Diäthylsulfit, $C_4H_{10}SO_3$, M = 138.15, $d_4^{20} = 1.0831$, $Kp_{748} = 155.2°$, $Kp_{18} = 57°$

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
44	17.4	1.0865	1.0839	1.41288	1.41517	1.42042	1.42488
45	17.4	1.0865	1.0839	1.41278	1.41507	1.42032	1.42477
46	13.4	1.0884	1.0825	1.41348	1.41566	1.42098	1.42554
47	13.4	1.0881	1.0822	1.41348	1.41566	1.42098	1.42554

1) l. c. 2) A. 111, 95.

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
44	31.698	31.852	32.205	32.504	0.507	0.806
45	31.691	31.846	32.199	32.497	0.508	0.806
46	31.682	31.829	32.186	32.492	0.504	0.810
47	31.691	31.839	32.195	32.501	0.504	0.810
Mittel	31.691	31.841	32.196	32.499	0.505	0.808
Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO—O— das Inkrement	11.115	11.170	11.292	11.413	0.177	0.298

Symmetrisches n-Dipropylsulfit.

Dieser Ester wurde nach den Angaben von *Rosenheim* und *Sarow*[1], beziehungsweise in ganz analoger Weise, wie die niederen Homologen dargestellt und gereinigt. Das Präparat wurde sowohl unter normalem Druck, als auch im Vakuum destilliert.

Hierbei stellte sich heraus, daß geringe Mengen Feuchtigkeit starke, schwer entfernbare Verunreinigung bewirken. Es tritt Zersetzung ein, Schwefeldioxyd ist durch den Geruch bemerkbar, Sulfat wurde qualitativ nachgewiesen. Mit absolut trockenen Agentien erzielte man fast theoretische Ausbeute, wenn bei allen Operationen der Zutritt von Feuchtigkeit durch Chlorcalcium vermieden wurde.

Symmetrisches n-Dipropylsulfit, $C_6H_{14}SO_3$, M.=166.18, Kp_{750}=194°, Kp_{18}=84°, Kp_{14}=77°, d_4^{20}=1.0296.

No.	t^0	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
48	15.5	1.0335	1.0293	1.42305	1.42528	1.43075	1.43535
49	14.7	1.0345	1.0297	1.42346	1.42568	1.43115	1.43575
50	14.8	1.0343	1.0296	1.42346	1.42568	1.43125	1.43595
51	14.8	1.0343	1.0296	1.42346	1.42568	1.43115	1.43585

1) B. 38, 1300.

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
48	40.951	41.139	41.601	41.987	0.650	1.036
49	40.945	41.132	41.594	41.981	0.649	1.036
50	40.953	41.140	41.610	42.005	0.657	1.052
51	40.953	41.140	41.602	41.997	0.649	1.044
Mittel	40.951	41.138	41.602	41.992	0.651	1.041

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO—O— das

Inkrement	11.180	11.231	11.362	11.486	0.182	0.306

Dimethylsulfat.

Dieser Ester wurde einerseits nach der Vorschrift von *Ullmann*[1] aus Chlorsulfonsäure und absolutem Methylalkohol bei -15^0 dargestellt, andererseits wurde Kahlbaumsches Handelsprodukt verwendet. Die Substanz wurde wiederholt im Vakuum destilliert und als vollkommen farbloses Öl erhalten.

Dimethylsulfat, $C_2H_6SO_4$, M—126.12, Kp_{27}=88.8, Kp_{19}=82.8, d_4^{20}=1.3256.

No.	t^0	d_4^t	d_4^{20}	d_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
52	15.8	1.3305	1.3256	1.38609	1.38771	1.39155	1.39475
53	15.8	1.3305	1.3256	1.38599	1.38761	1.39145	1.39475
54	15.8	1 3305	1.3256	1.38599	1.38761	1.39145	1.39475

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta - M\alpha$	$M\gamma - M\alpha$
52	22.270	22.353	22.549	22.713	0.279	0.443
53	22.265	22.348	22.545	22.713	0.280	0.448
54	22.265	22.348	22.545	22.713	0.280	0.448
Mittel	22.267	22.350	22.547	22.713	0.280	0.446

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO_2—O— das

Inkrement	10.887	10.915	10.979	11.047	0.092	0.160

1) A. 327, 105.

Diäthylsulfat.

Kahlbaumsches Handelsprodukt wurde sorgfältig durch Schütteln mit Eiswasser und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Aus 50 g konstant siedender Fraktion wurden 3 Proben optisch untersucht, die durch jedesmaliges frisches Destillieren gewonnen waren.

Diäthylsulfat, $C_4H_{10}SO_4$, M=154.15, Kp_{19}=101.2°, Kp_{18}=95.5°, d_4^{20}=1.1785.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
55	16.1	1.1828	1.1787	1.40128	1.40315	1.40745	1.41114
56	16.1	1.1826	1.1785	1.40158	1.40345	1.40774	1.41152
57	16.1	1.1826	1.1785	1.40158	1.40345	1.40774	1.41152

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
55	31.683	31.814	32.113	32.369	0.430	0.686
56	31.709	31.840	32.138	32 400	0.429	0.691
57	31.709	31.840	32.138	32.400	0.429	0.691
Mittel	31.700	31.831	32.130	32.390	0.430	0.690
Inkrement	11.124	11.160	11.226	11.304	0.102	0.180

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO_2—O— das

n-Dipropylsulfat.

Versuche, diesen Ester nach den Angaben von *Mazurovska*[1] aus Chlorsulfonsäure und Propylalkohol zu erhalten, lieferten ein Produkt, das sich in Chloroform leicht auflöste und beim Eintragen in Eiswasser mit diesem eine homogene Lösung bildete. Nach Verdunsten des Chloroforms im Vakuum und Durchsaugen trockener Luft verblieb ein schwarzbraunes dickes Öl, das unter 12 mm Druck schon bei 55° unter Zersetzung siedete; Propylsulfat auf diesem Wege zu erhalten gelang trotz wiederholter Versuche mit reinen Agentien nicht.

Dagegen ging die von *Nef*[2] beschriebene Reaktion

1) J. pr. Ch. [2] 13, 162.
2) A. 318, (1901), 41.

zwischen Jodpropyl und Silbersulfat glatt von statten, nur ergab sich eine geringe Ausbeute an einwandfrei reinem Ester. Dieser ist farblos und wasserhell, riecht angenehm esterartig und zeigt beim Destillieren im Vakuum nicht die geringsten Zersetzungserscheinungen.

n-Dipropylsulfat, $C_6H_{14}SO_4$, M=182.18, Kp_{20}=121°, Kp_{16}=115°, d_4^{20}=1 1064.

No.	t^0	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
58	16.0	1.1102	1.1062	1.41349	1.41547	1.42011	1.42430
59	16.0	1.1106	1.1066	1.41359	1.41557	1.42001	1.42420
60	15.9	1.1104	1.1063	1.41349	1.41547	1.42011	1.42420

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
58	40.961	41.133	41.536	41.899	0.575	0.938
59	40.955	41.127	41.514	41.876	0.559	0.921
60	40.954	41.125	41.529	41.882	0.575	0.928
Mittel	40.957	41.128	41.526	41.886	0.569	0.929
Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—SO_2—O— das Inkrement	11.186	11.221	11.286	11.380	0.100	0.194

Versuche zur Darstellung von Dialkylthiosulfaten.

Diese Ester der Thioschwefelsäure sind bisher noch nicht erhalten worden. Da aus den Alkalisalzen der schwefligen Säure durch Kochen mit Schwefel leicht Thiosulfate entstehen, so wurde versucht, auch in das Molekül der Schwefligsäureester Schwefel einzuführen. Verwendet wurden Diäthylester, und zwar:

1. 4.3 g Ester (einerseits symmetrisches, andererseits unsymmetrisches Sulfit) wurden mit 1 g Schwefel drei Stunden lang auf einer solchen Temperatur gehalten, daß der Schwefel dünnflüssig blieb. Dieser löste sich lediglich zum geringen Teil, denn beim Erkalten krystallisierte er wieder restlos aus. Die Sulfite wurden unverändert zurückerhalten.

2. 4.3 g der beidcn Ester wurden mit je 1 g Schwefel und soviel Schwefelkohlenstoff, als zur Lösung nötig war, einen Tag lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes wurden der Schwefel und der Ester unverändert zurückerhalten.
3. 4.3 g der beiden Ester wurden mit je 1 g Schwefel im Bombenrohr bis nahe an den Siedepunkt erhitzt und drei Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Ester und Schwefel waren unverändert geblieben.

Es erfolgt also keine Bildung von Thiosulfaten durch Anlagerung von Schwefel an die Sulfite der Kohlenwasserstoffe.

Triäthylphosphat.

Nach der Vorschrift von *Limpricht*[1]) ließ man auf trockenes Natriumäthylat Phosphoroxychlorid bei etwa -20^0 einwirken. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, wurde sowohl das Äthylat in der vierfachen Menge absoluten Äthers aufgeschwemmt, als auch das Phosphoroxychlorid mit dem Vierfachen seines Volumens absolutem Äther verdünnt. Dieser wurde aus der vom Natriumchlorid abfiltrierten Lösung abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt fraktioniert. Der zwischen 175 und 220^0 übergehende Anteil enthält das Phosphat, aus dem nach dreimaligem Fraktionieren ein konstant bei 214^0 siedendes Präparat gewonnen wurde. Der Ester wurde auf diese Weise in guter Ausbeute erhalten. Zur optischen Untersuchung wurden drei Proben isoliert.

Triäthylphosphat, $C_6H_{15}PO_4$, M—182.16, Kp_{745}=214°, d_4^{20}=1.0702.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
61	17.8	1.0724	1.0702	1.40337	1.40543	1.40997	1.41379
62	17.9	1.0722	1.0702	1.40347	1.40553	1.40997	1.41389
63	18.3	1.0718	1.0701	1.40357	1.40543	1.40997	1.41379

1) A. 134, (1865), 347.

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
61	41.485	41.673	42.082	42.428	0.597	0.943
62	41.502	41.689	42.090	42 444	0.588	0.942
63	41.526	41.697	42 107	42 451	0.581	0 925
Mittel	41.504	41.686	42.093	42.441	0.589	0.937
Inkrement	10.640	10.680	10.737	10.812	0.097	0.172

Daraus ergibt sich für die Gruppe $O=P\begin{matrix}/O-\\-O-\\\backslash O-\end{matrix}$ das

Zecchini[1] bestimmte die optischen Konstanten für diesen Ester und fand $M_D=41.79$, welcher Wert gegen den obigen um 0.10 differiert.

Triäthylthiophosphat.

(O. O′. O″—Triäthylester der Thiophosphorsäure).

Die Vorschrift von *Pischtschimuka*,[2] die nur in deutscher Übersetzung auszugsweise zugänglich war, besagt, daß die Bildung dieses Esters bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Natriumäthylat in alkoholischer Lösung erfolgt.

In einem Rundkolben, der mit einem Tropftrichter und mit einem durch ein Calciumchloridrohr verschlossenen Rückflußkühler versehen war, wurden drei Atome Natrium bei Siedehitze in der gerade erforderlichen Menge Alkohol gelöst. In die erstarrte Masse ließ man unter Kühlung mit Eiskochsalzmischung 1 Mol Phosphorsulfochlorid langsam eintropfen. Da, wo die Tropfen einfallen, verliert die Reaktion sehr rasch alle Heftigkeit, da das fertig gebildete Präparat das Phosphorsulfochlorid verdünnt. Gegen Ende muß öfter leicht umgeschüttelt werden, doch ist Erwärmung zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch blieb zur völligen Umsetzung einen Tag stehen; hierauf wurde vom gebildeten Natriumchlorid abfiltriert, mit Eiswasser rasch ausgeschüttelt,

1) C. 1894, I. 1.
2) B. 41, (1908) III. 3855.

und zwei Tage über Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation wurde nur ganz wenig Vorlauf erhalten, im Destillierkolben blieb eine geringe Menge einer zähen, gelblichen Masse zurück. Die Hauptmenge ging zwischen 88—98 ° unter 12 mm Druck über, wobei das Thermometer hauptsächlich 94—96 ° anzeigte. Nach der zweiten Destillation war das Präparat schon sehr rein. Die Ausbeute beträgt etwa 90 % der Theorie an rohem, 65 % an völlig reinem Ester.

Das gleiche Produkt wurde in glatter Reaktion erhalten durch Anlagerung von Schwefel an das Triäthylphosphit. 10.6 g Triäthylphosphit wurden in ein Schliffkölbchen mit Luftkühler gebracht und portionsweise 2 g Schwefel eingetragen. Es erfolgte starke Erwärmung, die so geregelt wurde, daß sich der Schwefel in dünnflüssigem Zustand erhielt. Die Auflösung war in wenigen Minuten beendet, jedoch ist es im Hinblick auf die Reinheit des Reaktionsproduktes nötig, die Gewichte von Phosphit und Schwefel genau im stöchiometrischen Verhältnis zu wählen. Das so erhaltene Produkt wurde im Vakuum destilliert. Siedepunkt, Dichte und Molekularrefraktion waren die selben, wie bei dem aus Phosphorsulfochlorid erhaltenen Produkt.

Triäthylthiophosphat, $C_6H_{15}SPO_4$, M=198.23, Kp_{12}=95.5°, d_4^{20}=1.1132.

Präparat No. 64 und 65 ist durch Umsetzung, No. 66 durch Anlagerung erhalten worden.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
64	17.3	1.1156	1.1129	1.45327	1.45611	1.46300	1.46878
65	17.4	1.1160	1.1134	1.45348	1.45631	1.46319	1.46896
66	17.4	1.1158	1.1132	1.45358	1.45641	1.46339	1.46916

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
64	48.053	48.313	48.942	49.467	0.889	1.414
65	48.054	48.313	48.941	49.464	0.887	1.410
66	48.072	48.331	48.968	49.491	0.896	1.419
Mittel	48.060	48.319	48.950	49.470	0.890	1.410

Daraus ergibt sich für die Gruppe $S{=}P{-}O{-}$ das

Inkrement	17.196	17.313	17.594	17.841	0.398	0.645

Triäthylphosphit.

Diesen Ester nach der Vorschrift von *Arbusoff*[1] darzustellen ist nicht lohnend. Trockenes Natriumäthylat und Phosphortrichlorid in absolutem Äther setzen sich nur zu einem ganz geringen Teil zu Triäthylphosphit um, welches sich aus dem Gemisch mit dem hauptsächlich entstehenden Triäthylphosphat und Diäthylphosphit nur schwierig isolieren läßt. Diese Reaktion ist daher zur Gewinnung des Triäthylphosphits in der für die optische Untersuchung nötigen Reinheit überhaupt nicht verwendbar und liefert nur eine sehr schlechte Ausbeute.

Dagegen erhielt man bei der Einwirkung von 1 Mol frisch destilliertem Phosphortrichlorid auf 3 Mol absoluten Alkohol in ätherischer Lösung bei Gegenwart von 3 Mol Pyridin ein sehr reines Produkt, wie bereits *Milobedzki* und *Sachnowski*[2] berichten. Wir erhielten eine noch bessere Ausbeute, nämlich fast 90%, wenn wir den Äther von Peroxyden befreit hatten, was einmal durch Schütteln mit reinem Quecksilber, dann aber ebenso gut durch nochmaliges Trocknen über blankem Natriumdraht erreicht wurde. Stark mit Hydroxyd überzogenes Natrium entfernt die Peroxyde nicht mehr.

Nach dem Abfiltrieren vom salzsauren Pyridin und Waschen dieses Salzes mit absolutem Äther wurde die ätherische Lösung in einen Rundkolben gebracht, der mit einem mit Wasser gefüllten Rückflußkühler versehen war. Aus dessen oberem Ende führte ein Rohr zu der üblichen Kühlapparatur für Ätherdampf. Der siedende Äther erwärmte das Kühlwasser bis auf 34° und destillierte dann ab, während sich mitgerissener Esterdampf restlos wieder kondensierte.

1) C. 1906, II, 1, 749.
2) C. 1918, I, 911.

Dagegen ging schon einiges Pyridin mit über, welches in ganz geringem Überschuß angewandt worden war (1%), um das Entstehen freier Salzsäure sicher zu verhüten. Das Rohprodukt enthielt nur geringe Mengen Pyridin sowie eine gelbliche hochsiedende Verunreinigung. Ersteres wurde durch ganz langsames Abdunsten im Vakuum unter Anwendung eines langen Fraktionieraufsatzes schon bei der ersten Destillation bis zu 47° bei 12 mm Druck entfernt, während von 48—48.6° sehr reiner Ester überging. Im Kolben verblieb nur ein kleiner Rest öligen Rückstandes. Aus den nächsten drei Fraktionen wurden je eine Probe isoliert und optisch untersucht, wobei die zweite und dritte schon einwandfreie Übereinstimmung zeigten.

Triäthylphosphit, $C_6H_{15}PO_3$, M=166.16, Kp_{12}=48.2°, d_4^{20}=0.9612.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
67	19.1	0.9618	0.9610	1.40938	1.41189	1.41787	1.42296
68	19.1	0.9622	0.9614	1.40938	1.41189	1.41777	1.42286

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
67	42.747	42.977	43 525	43 990	0.778	1.243
68	42.729	42.959	43.497	43.961	0.768	1.232
Mittel	42.738	42.968	43 511	43.975	0.773	1.237
Inkrement	11.874	11.962	12.155	12.346	0.281	0.472

Daraus ergibt sich für die Gruppe $-O-P\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}$ das

In der Literatur findet sich eine Angabe von *Zecchini*[1], welcher die Molekularrefraktion des Triäthylphosphits mit $M_D = 38.12$ gefunden haben will; diese Zahl differiert gegen die von uns bestimmte um 4.85. Es ist aber anzunehmen, daß dem genannten Forscher im Jahre 1894 der reine Ester noch gar nicht zugänglich war.

1) C. 1894, I. 1.

Saures Diäthylphosphit.

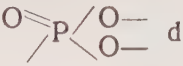
(Phosphinsäurediäthylester).

Dieses Produkt war aus wiederholten Versuchen nach der Vorschrift von *Arbusoff*[1] nur in schlechter Ausbeute und kaum in reinem Zustande zu erhalten, wenn Natriumäthylat und Phosphortrichlorid in absolutem Äther zusammengebracht wurden. Dagegen gelang die Darstellung leicht, wenn man Phosphortrichlorid auf absoluten Alkohol in absolut ätherischer Lösung einwirken ließ und zwei Drittel der entstehenden Salzsäure durch Pyridin band, wie dies *Milobedzki* und *Sachnowski*[2] angeben.

Das reine Produkt wurde in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten, wenn der zur Verdünnung verwandte Äther völlig frei von Aldehyden und Superoxyden war.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
69	18 4	1.0744	1.0728	1.40566	1.40751	1.41230	1.41646
70	18.4	1.0744	1.0729	1.40566	1.40751	1.41230	1.41636

No.	Mα	M_{He}	Mβ	Mγ	Mβ—Mα	Mγ—Mα
69	31.556	31 684	32.011	32.295	0.455	0.739
70	31.556	31.684	32.011	32.288	0.455	0.732
Mittel	31 556	31.684	32.011	32.292	0.455	0.736
Inkrement	9.888	9.913	9.992	10.080	0.104	0.192

Daraus ergibt sich für die Gruppe  das

Äthylnitrit.

Nach den Angaben von *Wallach* und *Otto*[3] ließ man verdünnte Alkylschwefelsäure auf Natriumnitritlösung einwirken. Das Rohprodukt wurde langsam durch einen langen aufsteigenden Kühler und weiter über Ätzkalk destilliert. Die

1) l. c.
2) l. c.
3) A. 253, (1889), 251.

schwach gelbe Flüssigkeit wurde sofort im Refraktometer untersucht, wobei die Temperatur auf etwa 8° gehalten wurde. Wegen des niedrigen Siedepunktes (17°) gestaltete sich die Bestimmung der Dichte und der Winkel äußerst umständlich, denn die Beobachtungstemperatur durfte nicht zu tief gewählt werden (8—10°), um eine unkontrollierbare Fehlerquelle zu vermeiden. Es wurde ein gasdicht verschließbares Pyknometer verwandt und durch Rückwägung die Gewichtskonstanz bestätigt. Die Beobachtung der Linie Hγ gelang erst bei stärkster Funkeneinstellung und Gewöhnung des Auges an völliges Dunkel. Es wurde nur eine Bestimmung ausgeführt, diese jedoch in sorgfältigster Weise.

Äthylnitrit, $C_2H_5NO_2$, M=75.05, $Kp_{752}=17°$, $d_4^{15.5}=0.9009$.

No.	t°	d_4^t	$d_4^{10.5}$	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
71	8.8	0.9062	0.9049	1.34305	1.34508	1.35123	1.35600

No.	Mα	M_{He}	Mβ	Mγ	Mβ—Mα	Mγ—Mα
71	17.501	17.595	17.877	18.095	0.376	0.594

Daraus ergibt sich für die Gruppe —O—N=O das

Inkrement	7.213	7.260	7.425	7.549	0.212	0.336

Diäthyläther.

Das käufliche Produkt wurde mit Permanganat und Ätzkali, dann mit Wasser, ferner mit 50prozentiger Schwefelsäure geschüttelt, über Chlorcalcium vorgetrocknet, dann mit einigen Gramm Quecksilber gut durchgeschüttelt, endlich mit Natriumdraht getrocknet und fraktioniert. Durch diese Operationen wurden die Verunreinigungen durch Aldehyde, Alkohole, Peroxyde und Wasser entfernt.

Diäthyläther, $C_4H_{10}O$, M=74.08, Kp_{750}=34.4°, d_4^{20}=0.7166.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
72	18.2	0.7177	0.7166	1.35196	1.35374	1.35804	1.36136
73	18.3	0.7175	0.7165	1.35214	1.35392	1.35820	1.36151

No.	$M\alpha$	M_{He}	$M\beta$	$M\gamma$	$M\beta-M\alpha$	$M\gamma-M\alpha$
72	22.323	22.423	22.669	22.857	0.346	0.534
73	22.339	22.440	22.684	22.872	0.345	0.533
Mittel	22.331	22.431	22.676	22.864	0.345	0.533
Inkrement	1.755	1.760	1.772	1.778	0.017	0.023

Daraus folgt für das Äthersauerstoffatom —O— im Diäthyläther das

Aus den von *Brühl*[1] angegebenen Zahlen wurden folgende Werte berechnet, die mit den obigen sehr genau übereinstimmen:

1.755 1.762 1.774 1.782 0.019 0.027

Diäthylperoxyd.

Diese interessante Verbindung wurde nach der Vorschrift von *Baeyer* und *Villiger*[2] durch Äthylierung von Wasserstoffsuperoxyd mit Diäthylsulfat in glatter Reaktion erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde auf der Schüttelmaschine dauernd durch Eiswasser gekühlt. Die Bildung von Äther, auch nur in kleinster Menge, wurde nicht beobachtet, dagegen entstand nebenher etwas Alkohol. Das Reaktionsprodukt wurde der Destillation unterworfen und der Anteil von 55—92°, der das Peroxyd enthält, viermal mit der gleichen Menge Wasser, zweimal mit Sodalösung geschüttelt, dann zwei Tage über entwässertem Kaliumkarbonat getrocknet. Dieses Rohprodukt wurde langsam aus einem Wasserbade destilliert, wobei Schutzmaßnahmen für den Fall

1) B. 30, (1897), 1, 162.
2) B. 33, 3388.

einer Explosion unbedingt nötig sind. Der Vorlauf bestand nur aus wenigen Tropfen, die Hauptmenge destillierte sofort konstant bei 64.2 – 64.8° unter 749 mm Druck. Siedesteine oder Siedestäbchen wurden vermieden, Siedeverzug trat nicht ein.

Das Präparat wurde dreimal dargestellt, ohne daß bei irgendeiner Operation Explosion eingetreten wäre; auch nicht, als während der Destillation ein Stückchen Kork in das siedende Präparat fiel. Daß aber doch unkontrollierbare Vorgänge plötzliche Zersetzung bewirken können, geht daraus hervor, daß etwa ein Kubikzentimeter des Peroxydes kurz nach dem Eingießen in ein Schälchen unter Entwicklung einer starken Stichflamme abbrannte, als eine Fliege hineinfiel.

Diäthylperoxyd, $C_4H_{10}O_2$, M=90.08, Kp_{749}=64.2°, d_4^{20}=0.8235.

No.	t°	d_4^t	d_4^{20}	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t
74	19.3	0.8238	0.8233	1.36656	1.36853	1.37308	1.37687
75	19.3	0.8242	0.8237	1.36675	1.36871	1.37326	1.37713
76	19.3	0 8240	0.8235	1.36675	1.36871	1.37326	1.37713

No.	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
74	24.527	24.645	24.917	25.142	0.390	0.615
75	24.526	24.644	24.916	25 146	0.390	0.620
76	24.532	24.650	24.921	25.151	0.389	0.619
Mittel	24.528	24.646	24.918	25.146	0.390	0.618
Daraus ergibt sich für die Gruppe – O_2 — das						
Inkrement	3.952	3.975	4.014	4.060	0.062	0.108

Aufarbeitung von Jodsilber und Quecksilberjodiden.

Die folgende Methode hat sich gut bewährt; sie ist einfach und beansprucht nicht viel Zeit, ist daneben auch bedeutend billiger, als bei Anwendung anderer Reduktionsmittel, und liefert sehr reine Produkte.

Das Jodsilber, bezw. die Jodsilberrückstände, welche durch andere Silbersalze und organische Reste verunreinigt sein können, werden in Wasser suspendiert und portionsweise Zinkstaub unter öfterem Umschütteln hinzugefügt; die auftretende Erwärmung ist der Reaktion nur förderlich. Sobald beginnende Abkühlung das Ende der Reaktion anzeigt, wird das überschüssige Zink durch Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure gelöst. Sodann wird das abgeschiedene Silber abfiltriert, sehr gut mit stark verdünnter Schwefelsäure, später mit Wasser gewaschen, in konzentrierter Salpetersäure gelöst, die Lösung durch ein Glasfilter geklärt und auf dem Wasserbade im Dunkeln zur Staubtrockenheit eingedampft. Das so gewonnene Silbernitrat wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bis nur eine ganz geringe Menge gelblich gefärbter Mutterlauge übrig bleibt. Diese kann für eine spätere Wiederholung der Operation aufbewahrt werden.

In der vom Silber abfiltrierten Lösung ist das Jod als Zinkjodid, gegebenenfalls neben anderen Zinksalzen, enthalten. Diese Lösung wird stark schwefelsauer gemacht und das Jod nach der vorzüglichen Vorschrift von *Arndt*[1] in Freiheit gesetzt und gereinigt.

Nach dem gleichen Verfahren wurden größere Mengen Quecksilberjodid in beiden Oxydationsstufen zerlegt und, im Gegensatz zu anderen Reduktionsmethoden, das Quecksilber nach Herauslösung des amalgamierten Zinks durch dreistündiges Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure sofort in flüssiger Form erhalten. Die anderen Reduktionsmittel, besonders Traubenzucker, lieferten das Metall in so feiner Staubform, daß die Vereinigung zur flüssigen Form erst durch Destillation gelang.

1) B. 52, (1919), 1131.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg in der Zeit vom Mai 1924 bis August 1925 ausgeführt.

Es ist mir eine ehrende Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. *W. Strecker,*

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für die mir in reichem Maße zu Teil gewordene Anleitung und Unterstützung bei der Ausführung meiner Untersuchungen, sowie für das jederzeit gütige Entgegenkommen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. *K. von Auwers*

bin ich für das rege Interesse an den Ergebnissen meiner Untersuchungen und das stets bewiesene Wohlwollen zu großem Danke verpflichtet.

Inhaltsübersicht.

Seite

Theoretischer Teil 5
Schwefelverbindungen 8
Phosphorverbindungen 24
Stickstoffverbindungen 31
Äthylperoxyd 37
Zusammenfassung 41
Experimenteller Teil 43
Allgemeines 43
Dimethylsulfid 45
Diäthylsulfid 49
Di-n-Propylsulfid 50
Dimethylsulfoxyd 51
Diäthylsulfoxyd 53
Di-n-Propylsulfoxyd 53
Dimethylsulfon 54
Diäthylsulfon 56
Di-n-Propylsulfon 57
Unsymmetrisches Methylsulfit 59
„ Äthylsulfit 60
„ n-Propylsulfit 61
Symmetrisches Dimethylsulfit 62
„ Diäthylsulfit 63
„ n-Dipropylsulfit 64
Dimethylsulfat 65
Diäthylsulfat 66
n-Dipropylsulfat 66
Versuche z. Darst. v. Dialkylthiosulfaten 67
Triäthylphosphat 68
Triäthylthiophosphat 69
Triäthylphosphit 71
Saures Diäthylphosphit 73
Äthylnitrit 73
Diäthyläther 74
Diäthylperoxyd 75
Aufarbeitung v. Jodsilber u. Quecksilberjodiden 76

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, *Rudolf Spitaler*, am 19. Juli 1894 in Prag (Österreich) als Sohn des Universitäts-Professors Dr. Rudolf Spitaler. Ich bin römisch-katholischen Glaubensbekenntnisses und seit 1918 tschechoslovakischer Staatsangehöriger deutscher Nationalität.

In Prag besuchte ich die deutsche Volksschule und das deutsche Staatsgymnasium, wo ich im Jahre 1912 das Reifezeugnis erhielt. Hierauf studierte ich vier Semester an der phil. Fakultät der deutschen Karl-Ferdinands-Universität in Prag Chemie, Physik und Physikalische Chemie, bis ich im Sommer 1914 zum aktiven Militärdienst eingezogen wurde. Während des ganzen Krieges diente ich in der österreichischen Armee, davon 28 Monate an der Front in Rußland und Italien. Am 28. Oktober 1918, dem Tage der Gründung der tschechoslovakischen Republik, wurde ich aus dem österreichischen Heeresverbande entlassen und studierte zwei Semester an der deutschen technischen Hochschule in Prag Chemie und Maschinenbau, wo ich im Winter 1919 die Staatsprüfung ablegte. Inzwischen hatte ich auch die Handelsschulprüfung bestanden und trat in die Dienste einer Lederfabrik in Prag als Chemiker ein. In der Absicht, mir in der kaufmännischen Betriebsführung praktische Kenntnisse zu erwerben, arbeitete ich in den nächsten Jahren ohne Unterbrechung in dem Kontor einer Mineralölfirma, einer Bank und einer Porzellanfabrik, bis ich mich im Frühjahr 1923 entschloß, das begonnene Studium der Chemie an einer Deutschen Universität zu beenden.

Vom Sommersemester 1923 bis zum Sommer 1925 studierte ich an der Philipps-Universität in Marburg Chemie. Das anorganische Verbandsexamen bestand ich am 5. August 1923, das organische am 1. Mai 1924.

Ich hörte die Vorlesungen und besuchte die Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

In Prag: *Ehrenfels, Hönigschmied, Kirpal, Kraus, Lampa, Hans Mayer, Morgenstern, Rothmund, Wagner* und *Weiß;*

an der technischen Hochschule: *Ditz, Geßner, Gintl, Paneth, Redlich, Schiebel, Tuma, Wenzel;*

in Marburg: *v. Auwers, Strecker, Thiel, Weigel, Krollpfeiffer Ziegler.*

Allen diesen meinen Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank für die reichen Anregungen, die ich in ihren Vorlesungen und Übungen empfangen habe.